

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350001
 研究課題名 (和文) 星間分子生成機構の解明にむけて：解離性再結合反応の第一原理シミュレーション
 研究課題名 (英文) Ab initio molecular dynamics simulation of dissociative recombination reaction of interstellar molecules
 研究代表者
 武次 徹也 (TAKETSUGU TETSUYA)
 北海道大学・大学院理学研究院・教授
 研究者番号：90280932

研究成果の概要：電子励起状態に適用可能な、Tully の状態遷移アルゴリズムを実装した ab initio 分子動力学プログラムを開発し、星間分子の解離性再結合反応 HCNH^+ , H_3O^+ , HD_2O^+ , CH_3^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ へと適用して、解離生成物の分岐比、動的反応経路、反応ダイナミクスの解明を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	8,100,000	2,430,000	10,530,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：反応動力学、星間分子、解離性再結合反応、励起状態、非断熱遷移

1. 研究開始当初の背景

極低温・極低圧環境で分子密度が著しく低い星間空間では、静電力によるイオン-分子反応ならびに解離性再結合反応(dissociative recombination reaction: DR 反応)が重要な役割を果たす。イオン-分子反応は $\text{AB}^+ + \text{C} \rightarrow \text{A} + \text{BC}^+$ で表され、陽イオン分子と中性分子が電荷の偏りに起因する静電相互作用で引き合うことにより進行する。DR 反応は $\text{XY}^+ + \text{e}^- \rightarrow [\text{XY}]^* \rightarrow \text{X} + \text{Y}$ で表され、陽イオン分子が自由電子を捕獲して中性分子の解離性励起状態に遷移した後、複数の原子・分子フラグメントに解離する過程である。

DR 反応の自由電子捕獲プロセスとして二種類のメカニズムが提唱されている。陽イオン分子の基底状態から中性分子の解離性原子価状態に直接遷移する direct process と、

分子の周囲に大きく広がる Rydberg 軌道に電子が捕獲されて一旦 Rydberg 状態に遷移した後、中性分子の解離性状態に遷移する indirect process である。いずれの機構においても、カチオン基底状態または Rydberg 状態から解離性状態への遷移の確率は、量子力学的共鳴が最大となるポテンシャル曲面の交差点において最大となる。交差点がカチオン基底状態の零点振動領域にある場合には direct process がより速いプロセスであると考えられるが、交差点が存在しない場合には複数の Rydberg 状態を経由しながら解離性状態へと染み出す indirect process を考慮する必要がある。

多原子分子イオンの DR 反応では一般に複数の解離チャンネルが存在する。近年、静電蓄積リングを用いた実験により様々な DR 反

応に対する生成物分岐比が報告されている。DR 反応のように多状態が関与する多自由度過程では、非断熱効果が本質的役割を果たしているため、理論的アプローチにおいては断熱状態間の非断熱遷移を実装した手法が必須であり、量子化学計算による励起ポテンシャルエネルギー曲面の解析ならびに状態遷移動力学シミュレーションが不可欠である。

2. 研究の目的

分子動力学計算では Born-Oppenheimer 近似が適用され、核座標の関数であるポテンシャル曲面上で分子系が運動する過程を古典力学に従ってシミュレートする。ポテンシャル曲面は、原理的には与えられた核座標に対し電子状態の Schrödinger 方程式を解くことにより得られるエネルギー固有値を連続的につなげることで生成されるが、電子状態計算は高コストであるため、従来はポテンシャル曲面としてあらかじめ用意した近似的なポテンシャル関数を用いて動力学計算が行われてきた。しかし近年の分子理論の進展、分子軌道法プログラムの普及、計算機の高性能化に伴い、ab initio 電子状態計算を行いながら核の動力学計算を行う「ab initio 分子動力学 (AIMD) 法」が実用的研究手法となってきた。本研究では、基底状態で進行する動的過程に適用されてきた AIMD 法を電子励起状態へと拡張してプログラムを開発し、星間分子の解離性再結合反応のダイナミクスを調べることを目的としている。

3. 研究の方法

電子励起状態で進行する反応過程では、非断熱領域で生じる状態間遷移を考慮する必要がある。断熱状態が近接する非断熱領域では、分子系は単一のポテンシャル曲面（断熱状態）上に存在するのではなく、複数の断熱状態に確率的に分布することになる。非断熱効果を実装した古典トラジェクトリー計算の手法として、半古典的 Ehrenfest 法と Surface hopping 法が挙げられる。半古典的 Ehrenfest 法では、分子系は電子波動関数によるハミルトニアン期待値によって作られた仮想的ポテンシャル曲面上を運動すると考える。したがって半古典 Ehrenfest 法は断熱状態がエネルギー的に解離していくときの minor path を記述することが出来ず、反応の分岐比を議論することはできない。一方 surface hopping 法では、分子系は単一のポテンシャル曲面上を運動するものとして扱い、非断熱領域において確率的に状態遷移が考慮される。多数のトラジェクトリーを走らせることにより生成物 channel の分岐を表現することが出来るため、分岐比を議論することが可能である。Surface hopping 法としてはこれまでに多くのアルゴリズムが提案さ

れているが、得られる結果の精度や計算コストは遷移確率を求めるアルゴリズムに強く依存する。

本研究では surface hopping 法を採用し、状態間遷移には Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用する。このアルゴリズムは正味の状態間遷移を考慮しており、統計的議論を可能にするほど多数のトラジェクトリーを走らせたときに分子系が存在する断熱状態の分布割合が電子状態の確率振幅 c に一致するように設計されている。トラジェクトリーに沿ってステップ毎に状態間遷移の可否を判定するために、電子波動関数の確率振幅を利用する。トラジェクトリーに沿って電子の時間依存 Schrodinger 方程式を解くことにより、電子波動関数の確率振幅が得られる。非断熱結合項が大きくかつ非断熱結合方向の分子系の速度が大きいときに電子状態は大きく変化する。複数の断熱状態がのエネルギー的に近接すると非断熱結合ベクトルは大きな値を持ち、非断熱遷移の確率が增大する。Tully の方法では、微小時間 Δt の間に状態 k から状態 j への遷移が起こる確率 P_{kj} を各点で計算し、一様乱数と比較することにより状態遷移をさせるか否かをそのつど判定する。遷移が起こる場合、系全体のエネルギー保存則を満足させるために、状態間のエネルギー差を非断熱結合方向の速度成分に運動エネルギーとして与える。

状態遷移を考慮した AIMD 法では、励起状態のエネルギー勾配に加えて非断熱結合ベクトルが必要となる。現時点で電子励起状態の計算が可能な ab initio 法としては、CIS, MCSCF, SAC-CI, EOM-CC, MS-CASPT2, MR-SDCI 法が挙げられるが、それぞれの計算精度、適用範囲、コストを考慮して方法を選択する必要がある。ここで注意すべきは、研究対象は垂直励起エネルギーではなく結合の解離と生成を伴う励起反応過程であり、反応過程では単配置に基づく手法は容易に破綻するということである。また、エネルギー勾配と非断熱結合項を解析的に計算できる方法でなければ実用には耐えられない。したがって、現時点では選択肢は MCSCF 法に絞られることになる。本研究では、電子状態理論として解析微分と非断熱結合項が入手可能な状態平均 MCSCF 法を採用した。用いた ab initio プログラムは MOLPRO である。

解離性再結合 (DR) 反応は、陽イオン分子と電子が結合して中性分子の励起状態となり種々のフラグメントへと解離する反応である。陽イオン分子と電子の衝突により生じる中性分子の電子・振動・回転状態は、本来は量子力学的取り扱いにより決定されるべきものであるが、本研究では一般の多原子分子イオンへの適用を考慮し、カチオンの基底状態あるいは Rydberg 状態と解離性状態との

交差点を DR 反応の初期状態とする。星間空間は 10~60 K の極低温であるので、陽イオン分子の初期状態は零点振動状態とし、電子との相対衝突エネルギーは 0 の極限で考える。

DR 反応の電子捕獲過程には direct process と indirect process の二種が考えられ、direct process ではカチオン基底状態と解離性状態との交差点、indirect process では Rydberg 状態と解離性状態との交差点が重要な役割を果たす。零点振動の範囲にカチオン基底状態と解離性状態の交差点があれば direct process を想定したシミュレーションが可能であるが、交差点がない場合には indirect process を想定したシミュレーションが必要となる。Rydberg 状態は空間的に大きく広がった Rydberg 軌道に電子が入った状態であり、ab initio 計算を行う場合には diffuse な基底関数を加える必要がある。さらに、Rydberg 軌道は分子中心から大きく広がっているため原子価状態に比べて動的電子相関効果が小さく、MCSCF 計算ではエネルギーが低く見積もられることになり取り扱いが難しい。本研究では、Rydberg 状態のポテンシャル曲面はカチオンのポテンシャル曲面と平衡構造近傍において平行であると仮定し、カチオン基底状態のエネルギーをシフトさせることで Rydberg 状態を近似的に表現することとした。初期条件を決める具体的手順としては、まず陽イオン分子の各基準振動モードに零点振動エネルギーを与えて基準座標と運動量を乱数で決定し、AIMD 計算を行ってカチオン基底状態および中性分子励起状態の交差点を探索した。得られた交差点の座標と速度を DR 反応の初期条件とする。

4. 研究成果

我々は星間分子の DR 反応の研究を 2002 年に始動し、これまで HCNH^+ , H_3O^+ , HD_2O^+ , CH_3^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ に対して AIMD シミュレーションを行い、反応機構やダイナミクスの研究を進めてきた。MOLPRO により計算されるエネルギー勾配、非断熱結合項に基づき状態間遷移を判定する励起状態 AIMD プログラムを開発し、応用計算を行いながらアルゴリズムや初期条件の決め方に検討を加えてきた。

$\text{HCNH}^+ + e^-$ の系に対しては、 HCNH の 3 つの電子状態 ($1^2\Pi$, $1^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+$) をあらわに考慮したシミュレーションにより HCN/HNC の分岐比を議論した。解離性状態はカチオン基底状態と交差しなかったため、カチオンの零点振動状態で初期状態を作成し、 HCNH の励起状態にそのまま遷移させてシミュレーションを行った。AIMD 計算の結果、最安定の HCN より 0.62 eV 不安定であり熱化学的平衡条件下では存在しない HNC が、 HCNH^+ の DR 反応から HCN と同オーダーで生成することを示した。この結果は、星間空間で観測されている HNC

の異常存在量を合理的に説明するものである。また、静電蓄積リングの実験で観測されていた $\text{CN}+2\text{H}$ がシミュレーションでも生成することが確認され、さらに HCNH 分子が電子励起状態から緩和する際に HNC と HCN の異性化反応がある割合で起こることが示された。本反応に対しては、 CH , NH の 2 自由度のみを考慮した量子波束シミュレーションも行い、 HCN , HNC がほぼ同じ割合で生成することを確認している。

$\text{H}_3\text{O}^+ + e^-$ の系では、 H_3O^+ の 5 つの電子状態 (原子価状態 1^2A_1 , 1^2E と 2 つの Rydberg 状態) を考慮した計算を行った。この系においても解離性状態がカチオン基底状態と交差しなかったため、シミュレーションは Rydberg 状態から開始した。その結果、反応初期に Rydberg 状態にしばらくとどまることにより複数の OH 結合が同時に伸縮して、エネルギー的に最も不安定な生成物 $\text{OH}+2\text{H}$ が主生成物となった。さらに最安定解離生成物である $\text{H}_2\text{O}+\text{H}$ が二番目に多く生成し、実験の分岐比とほぼ対応する結果が得られている。重水素置換した $\text{HD}_2\text{O}^+ + e^-$ では解離生成物はより種類が増え複雑になるが、AIMD シミュレーションにより実験の分岐比を定性的に再現することができた。宇宙では D/H 比に比べて D 含有化合物の相対比が非常に大きいことが知られているが、我々の計算においても H 原子の方が D 原子より容易に解離していく様子がみられ、観測事実をミクロスコピックな観点から説明することができた。

$\text{CH}_3^+ + e^-$ の系では、零点振動領域にカチオン基底状態と解離性状態との交差点が存在することが確認されたので、2.3 に述べた方法で AIMD 計算により交差点を探索し、約 700 点の初期条件を用意して direct process の AIMD シミュレーションを行った。実験で報告されている 4 種全ての解離生成物が得られたが、90% の割合で CH_2+H が生成し、実験による分岐比 40% を大きく上回る結果が得られた。そこで Rydberg 状態を経由する indirect process のシミュレーションを行ったところ、より実験に近い分岐比が得られ、交差点が存在する場合にも indirect process の寄与が重要である結果が示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- (1) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, "An ab initio molecular dynamics study on the dissociative recombination reaction of $\text{HD}_2\text{O}^+ + e^-$ " *Theor. Chem. Accounts*, **120**, 191-198 (2008). 査読有
- (2) K. Ishii, T. Taketsugu, and K.

Yamashita, "Ab initio study of KN," *J. Chem. Phys.*, **127**, 194307 (2007). 査読有

(3) K. Ishii, A. Tajima, T. Taketsugu, and K. Yamashita, "Theoretical elucidation of the unusually high [HNC]/[HCN] abundance ratio in interstellar space: two-dimensional and two-state quantum wave packet dynamics study on the branching ratio of the dissociative recombination reaction $\text{HCNH}^+ + e^- \rightarrow \text{HNC}/\text{HCN} + \text{H}$ " *Astrophys. J.*, **636**, 927-931 (2006). 査読有

(4) T. Takayanagi and T. Taketsugu, "Reduced-dimensionality and direct trajectory calculations for the $\text{C}(^3\text{P}_j) + \text{NH}_2(^2\text{B}_2)$ reaction," *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 143-148 (2006). 査読有

(5) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, "Ab initio surface hopping simulation on dissociative recombination of H_3O^+ " *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 511-518 (2006). 査読有

(6) K. Ishii, T. Taketsugu, and K. Yamashita, "Ab initio prediction of the spectroscopic constants of NaN: Another potential candidate for a new Na-bearing interstellar molecule," *Chem. Phys. Lett.*, **427**, 1-4 (2006). 査読有

[学会発表] (計34件)

(1) 武次徹也「第一原理反応動力学の今後の展望」特定領域研究「実在系の分子理論」研究会：「理論化学・分子科学の学術動向と今後」、2009年3月1-2日、東京

(2) 武次徹也「励起状態反応ダイナミクスと光化学への応用」計算科学研究センターワークショップ「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」、2009年1月19-21日、岡崎

(3) 武次徹也「ab initio 分子動力学法による励起状態ダイナミクスと電極反応への応用の可能性」次世代ナノ・燃料電池「連続研究会」、2009年3月9日、札幌

(4) 武次徹也「量子化学計算に基づく励起状態ダイナミクスへのアプローチ」新化学発展協会先端化学技術部会コンピュータケミストリー分科会講演会、2009年3月10日、東京

(5) T. Taketsugu, Y. Kobayashi, A. Nakayama, T. Noro, and K. Ishii, "Ab initio molecular dynamics simulation on the dissociative recombination reaction of CH_3^+ ," *2nd International Symposium on Molecular Theory for Real Systems*, 2008年8月4-6日、Okazaki

(6) T. Taketsugu, Y. Kobayashi, A. Nakayama, T. Noro, M. Kayanuma, and K. Ishii "Ab initio Molecular Dynamics

Approach to dissociative recombination reactions" *Workshop for Interstellar Matter 2008*, 2008年9月4-6日、Sapporo

(7) 武次徹也「量子化学計算に基づく励起反応ダイナミクスへのアプローチ」理研シンポジウム：原子衝突から生体分子分析まで拡がる化学反応研究の最前線、2008年1月22-23日、和光

(8) 武次徹也「Ab initio 分子動力学法による励起反応ダイナミクスへのアプローチ」第5回AMO討論会、2008年6月13-14日、八王子

(9) 武次徹也「Ab initio 分子動力学法による励起反応ダイナミクスへのアプローチ」第1回東海理論化学研究会、2008年8月11日、岐阜

(10) 武次徹也「計算分子光学の最近の展開」平成20年度日本分光学会年次講演会シンポジウム、2008年11月19日、仙台

(11) 石井啓策、野呂武司、武次徹也、山下晃一「Ab initio 分子軌道法によるアルカリ金属窒化物の分光学定数の理論的予測」第11回理論化学討論会、2008年5月22-24日、日吉

(12) 小林雄太、中山哲、野呂武司、石井啓策、武次徹也「Ab initio 分子動力学法による解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ のダイナミクスの研究」第24回化学反応討論会、2008年6月2-4日、札幌

(13) 小林雄太、中山哲、野呂武司、石井啓策、武次徹也「Ab initio 分子動力学法による解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ のダイナミクスの研究」第2回分子科学討論会、2008年9月24-27日、福岡

(14) 武次徹也「Ab initio 励起状態分子動力学手法の開発と応用」特定領域研究「実在系の分子理論」A01, A03 班合同研究交流会、2008年11月14-15日、京都

(15) T. Taketsugu, "Ab initio Molecular Dynamics Approach to Excited-State Reactions," *Hokudai-TORIJIN-JUSTIPEN-EFES workshop*, 2008年7月21-25日、Onuma

(16) T. Taketsugu, "Ab initio Molecular Dynamics Approach to Chemical Reactions in Excited States," *Molecular Science of Ultrafast Electronic Dynamics*, 2007年5月18-19日、Sendai

(17) T. Taketsugu, "Ab initio Molecular Dynamics Approach to Excited State Reactions," *Progress in advanced chemistry: The 3rd Nanjing-Hokkaido University Joint Symposium*, 2007年11月20-22日、Nanjing

(18) 武次徹也「励起状態ダイナミクスにむけた ab initio 分子動力学法の開発と応用」特定領域研究「実在系の分子理論」公開

シンポジウム 2007 年 3 月 18-19 日、東京
(19) 武次徹也 「Ab initio 分子動力学法による励起状態ダイナミクス」第 100 回触媒討論会、2007 年 9 月 17-20 日、札幌
(20) 武次徹也 「励起状態反応動力学シミュレーション」第 5 回 Hokudai Simulation Salon Workshop、2007 年 3 月 16 日、札幌
(21) 武次徹也、小林雄太、中山哲、野呂武司、石井啓策「解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ の ab initio 分子動力学シミュレーション」第 10 回理論化学討論会、2007 年 5 月 14-16 日、名古屋
(22) 石井啓策、武次徹也、山下晃一「Ab initio 分子軌道法による NaN, MgN, KN, CaN の分光学定数の理論的予測」第 7 回分子分光研究会、2007 年 5 月 25-26 日、東京
(23) T. Taketsugu, Y. Kobayashi, A. Nakayama, T. Noro, and K. Ishii, "Ab initio surface hopping simulations on the dissociative recombination reactions" *International Symposium on Molecular Theory for Real Systems*, 2007 年 7 月 27-29 日、Kyoto
(24) 石井啓策、武次徹也、山下晃一「Ab initio 分子軌道法による NaN, MgN, KN, CaN の分光学定数の理論的予測」第 10 回理論化学討論会、2007 年 5 月 14-16 日、名古屋
(25) 小林雄太、中山哲、野呂武司、石井啓策、武次徹也 「解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ に関する理論的研究」第 23 回化学反応討論会、2007 年 6 月 13-15 日、神戸
(26) 小林雄太、中山哲、野呂武司、石井啓策、武次徹也 「非断熱遷移を考慮した解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ の ab initio ダイナミクスシミュレーション」第 1 回分子科学討論会、2007 年 9 月 17-20 日、仙台
(27) T. Taketsugu, "Nonadiabatic ab initio molecular dynamics approach and its applications", *The International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) Satellite Symposium "Chemical Accuracy and Beyond - Electron Correlation, DFT, and Breakdown of Born-Oppenheimer Scheme"*, 2006 年 5 月 17-19 日、Tokyo
(28) T. Taketsugu, "Ab initio surface hopping simulation on interstellar dissociative recombination reactions," *Japan-China Joint Symposium on Modern Chemistry*, 2006 年 11 月 10-11 日、Sapporo
(29) 武次徹也 「非断熱遷移を考慮した ab initio 分子動力学法による星間分子解離性

再結合反応のダイナミクス」星間物質ワークショップ、2006 年 7 月 31 日-8 月 2 日、札幌
(30) 武次徹也 「量子化学計算に基づく分子動力学と分光学～星間分子の励起ダイナミクスから希ガス化合物の理論予測まで」日本コンピュータ化学会、2006 年 10 月 14-15 日、函館
(31) K. Ishii, T. Taketsugu, and K. Yamashita, "Theoretical elucidation of the unusually high [HNC]/[HCN] abundance ratio in interstellar space: Two-and two-state quantum wavepacket dynamics study on the dimensional branching ratio of the dissociative recombination reaction $\text{HCNH}^+ + e^-$," *The International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) Satellite Symposium "Chemical Accuracy and Beyond - Electron Correlation, DFT, and Breakdown of Born-Oppenheimer Scheme"*, 2006 年 5 月 17-19 日、Tokyo
(32) T. Taketsugu, "Nonadiabatic ab initio molecular dynamics approach and its applications," *XIIIth ICQC*, 2006 年 5 月 21-26 日、Kyoto
(33) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, "Ab initio surface hopping simulation on dissociative recombination of $\text{H}_3\text{O}^+ + e^-$ and $\text{HD}_2\text{O}^+ + e^-$," *XIIIth ICQC*, 2006 年 5 月 21-26 日、Kyoto
(34) K. Ishii, T. Taketsugu, and K. Yamashita "Theoretical elucidation of the unusually high [HNC]/[HCN] abundance ratio in interstellar space: Two-and two-state quantum wavepacket dynamics study on the dimensional branching ratio of the dissociative recombination reaction $\text{HCNH}^+ + e^-$," *XIIIth ICQC*, 2006 年 5 月 21-26 日、Kyoto

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武次 徹也 (TAKETSUGU TETSUYA)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：90280932

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし