

令和 4 年 5 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05367

研究課題名(和文) 振動を介した分子内エネルギー移動と化学反応の関連性についての理論的考察

研究課題名(英文) Theoretical study of the correlation between chemical reaction and intramolecular energy transfer through vibronic motions

研究代表者

横川 大輔 (Yokogawa, Daisuke)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：90624239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、反応速度とエネルギー散逸の大小関係の理論的な予測を目指し、(1)溶媒が作る環境場、(2)溶媒が作る環境場の中でのエネルギー失活過程を記述するための理論構築を行なった。研究期間全体を通じて、溶液内での高精度エネルギー計算、揺らぎを含めた自由エネルギー曲面の計算を行うための理論開発、ならびにそこから求めることができる振動モードを利用したエネルギー移動を議論するための手法の開発を行った。さらに、ここで得られた手法を利用し、溶液内での項間交差を介したエネルギー失活過程の考察、ヨウ素原子を含む多原子イオンの異性化反応などの応用研究も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では溶液内での高精度エネルギー計算、揺らぎを含めた自由エネルギー曲面の計算を行うための理論開発、ならびにそこから求めることができる振動モードを利用したエネルギー移動を議論するための手法の開発を行った。これらの手法は溶液内でのエネルギー移動を議論する上で重要であるだけでなく、様々な溶液内化学現象を議論する上での基礎になるはずである。また、今回開発した手法はアイオワ州立大学で開発が進められているGAMESSプログラム上で実行しており、将来的には公開することも視野に入れている。

研究成果の概要(英文)：Theoretical approach to discuss both of the chemical reaction rate and energy dissipation is strongly required. To design such an approach, we developed methods for (1) accurate potential field made by solvent molecules and (2) energy transfer along the structural fluctuation and solute-solvent interactions. In the case of (1), we derived analytical gradient of free energies in solution based on second-order Moller-Plesset perturbation theory. In the case of (2), we developed an analytical second derivatives of the free energy in solution. By employing developed methods, we studied chemical systems in solution, such as non-radiative decay process through intersystem crossing, tautomerization reaction of poly-iodide anions in solution, and so on.

研究分野：物理化学

キーワード：溶液内量子化学計算 基準振動解析 自由エネルギー曲面

1. 研究開始当初の背景

近年の技術の発展により、化学反応をマイクロなレベルで制御する試みが行われている。例えば、レーザーの短パルス化、高強度化、パルス波整形により、特異的な分子内振動を誘起させて目的の結合を切断する試みや、走査型トンネル顕微鏡を利用することで、吸着した分子のみに電子を注入し反応させる試みがある。

このように局所的にエネルギーを投入し、目的の反応だけを進行させるためには少なくとも

反応速度 > 周りへのエネルギー散逸

を満たさなければならない。エネルギー散逸が反応速度よりも速ければ、いくら局所的に加熱しても、反応が進行する前に周りへエネルギーが移動してしまう。そのため、反応速度とエネルギー散逸の速さを予測し、反応速度をエネルギー散逸よりも相対的に速める反応設計、反応場設計を行う必要がある。

では、反応速度とエネルギー散逸の大小関係を理論的に予測することはできるのでしょうか。量子化学を用いれば、化学反応の活性障壁や律速段階も計算できるようになっており、反応速度の議論を行うことは可能である。エネルギー散逸も、溶媒分子を含めた大規模系に対し、統計力学や古典的な分子動力学法を適用することで考察が行われている。しかしながら、反応速度の議論で用いられている量子化学は、少数の原子に対してマイクロな描像を得ることが得意であるのに対し、後者の拡散の速さに関する議論で用いられている統計力学、熱力学は、溶媒分子などの乱雑な集団運動に対して、マクロな描像を捉えることを得意としており、両者の研究領域間には大きなギャップがある。そのため、それぞれの領域で計算される反応速度、拡散速度を直接比較し、同程度の計算誤差の範囲で信頼性のある結論を導き出すことは非常に困難であった。

2. 研究の目的

10^{23} オーダーの分子の集団運動を考慮しながら量子化学計算を行うことは非常に困難である。そこで本研究では、エネルギー散逸過程が含まれ、かつ量子化学的にも扱えるサイズの系として、局所的に加熱した溶質分子とそれを取り囲む溶媒の2つの系に分けて考える。この分子内エネルギー移動、溶媒へのエネルギー散逸に着目し、これを扱うための理論構築を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では(1)溶媒が作る環境場、(2)溶媒が作る環境場の中でのエネルギー失活過程を記述するための理論構築を目指した。以下で方法の詳細について説明する。

(1) 溶媒が作る環境場の精確な算出を目指した理論開発

溶液内での分子の運動を考慮するためには、着目する溶質分子のみを考慮するだけでは不十分であり、周りの溶媒分子からの影響を考慮することが必要不可欠である。しかし、溶媒分子の個数は 10^{23} オーダーであり、すべてを露に考慮することは現在のスーパーコンピュータを用いても不可能である。そこで本研究では、申請者がこれまで開発してきた量子化学的手法と統計力学的手法を組み合わせた溶媒和理論である RISM-SCF-cSED 法を用いることにした。

これまで申請者は RISM-SCF-cSED 法を用いて、様々な溶液内化学反応の検討を進めてきた。そこでは溶液内での構造最適化計算が必要であるが、それらのほとんどは密度汎関数理論 (DFT 法) を用いて行ってきた。しかし DFT 法は計算コストが低い一方で、高い計算精度を実現することは困難であった。そこで本研究では系統的な精度改善が期待できる 2 次の Møller-Plesset 摂動 (MP2) 法に基づいた構造最適化を行った。構造最適化のために、溶液内での自由エネルギー \mathcal{A}_{MP2} を MP2 法に基づき以下のように定義した。

$$\mathcal{A}_{MP2} = \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_{gas} | \Psi^{HF} + \Psi^{(1)} \rangle + \Delta\mu[\mathbf{d}^{(0)}] + \sum_i^{\text{site}} \frac{\partial \Delta\mu[\mathbf{d}^{(0)}]}{\partial d_i^{(0)}} d_i^{(1)} \quad (1)$$

ここで Ψ^{HF} 、 $\Psi^{(1)}$ はそれぞれ Hartree-Fock 波動関数、MP1 波動関数であり、 $\Delta\mu$ は RISM 法で求めた溶媒和自由エネルギーである。RISM-SCF-cSED 法では、溶質分子の電子密度を補助基底関数により展開しているが、式 (1) の $\mathbf{d}^{(0)}$ および $\mathbf{d}^{(1)}$ はそれぞれ MP2 法における 0 次、1 次の縮約密度行列を用いて算出したその展開係数である。この \mathcal{A}_{MP2} を原子座標に関して微分することにより、自由エネルギーの座標に関する微分を求めることが可能となった。

RISM-SCF-cSED 法では溶媒と溶質間の静電相互作用を見積もるために、等方的な原子-原子間ポテンシャルを必要とする。このポテンシャルを高精度に見積もるための電荷決定法についても提案を行なった。

(2) 溶媒が作る環境場の中でのエネルギー失活過程を記述するための理論開発

溶媒が作る環境場の中でのエネルギー失活過程の議論は、分子内でのエネルギー移動と溶質分子-溶媒分子間のエネルギー移動とに分けて考えることができる。

分子内でのエネルギー移動を議論するために、本研究では分子振動に注目した。分子の振動を

効率的に求めるために、溶液内での基準振動解析を用いた。基準振動解析には自由エネルギーの2次微分が必要となるが、これまでは解析的に求めた自由エネルギーの1次微分を利用し、これらの数値微分を求めることで半解析的な2次微分として求めていた。この半解析的2次微分は振動モードの振動数が大きい場合は問題ないが、振動数が非常に小さい振動モードの計算精度には疑問が残っていた。そこで本研究では、RISM-SCF-cSED法に基づいた自由エネルギーの解析的2次微分の導出を行なった。

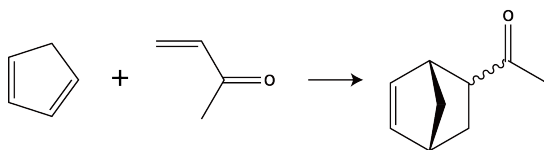
溶質分子-溶媒分子間のエネルギー移動に関しては、上記で求めた振動状態を利用し、振動モード間のエネルギー移動で記述することを目指している。

4. 研究成果

得られた結果について(1)、(2)それぞれについて説明する。

(1) 溶媒が作る環境場の精確な算出を目指した理論開発

本手法の信頼性を検討するため、以下に示した Diels-Alder 反応について、アセトニトリル (ACN) 中、水 (WAT) 中で検討を行なった。



構造は MP2 法で最適化し、得られた構造を用いて高精度計算手法の一つである CCSD(T)法を用いてエネルギーを求めた。得られた活性化自由エネルギー変化 (ΔG) を図 1 に示す。比較のため、今回開発した結果だけでなく、PBE0 汎関数を用いた DFT 法の結果、PBE0 汎関数に分散力補正 (D3) を加えた結果も示した。実験的には、溶媒の極性が ACN から WAT へ増加することで、活性化自由エネルギーが減少することが示されている。今回の結果 (MP2) は、この溶媒効果による活性化自由エネルギーの減少を正しく再現していることがわかる。一方で DFT 法を用いた場合は、分散力補正の有無に関わらず、活性化自由エネルギーに対する溶媒効果を再現することはできなかった。以上のことから、本手法を用いることで溶媒効果を考慮した自由エネルギーとその座標微分を精度良く見積もれることが示された。

RISM-SCF-cSED 法で用いている RISM 法では、溶質と溶媒間の静電相互作用を等方的な原子-原子間ポテンシャルで見積もる必要がある。そのため、RISM-SCF-cSED 法の計算精度は、このポテンシャルの精度に依存する。そこで、このポテンシャルの精度向上を目指して、電荷決定法の改善を試みた。量子化学の世界で有名な電荷決定法に Natural Population Analysis (NPA) というものがある。この NPA で求めた電荷 (NPA 電荷) で構築するポテンシャルと、今回開発した電荷 (cSED 電荷) で構築するポテンシャルの精度を比較するために、分子の双極子モーメントに着目した。図 2 で cSED 電荷と NPA 電荷で求めた双極子モーメントと量子化学計算で求めた双極子モーメントの比較を行なった。cSED 電荷で算出した双極子モーメントは量子化学計算の結果をよく再現したことから、今回開発した cSED 電荷を用いることで RISM-SCF-cSED 法の精度をより向上できると考えている。

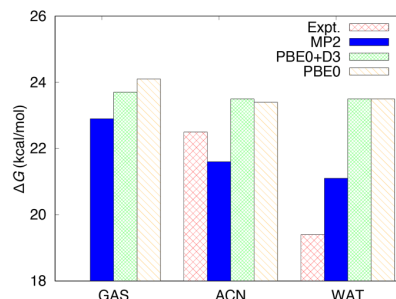


図 1. 気相中 (GAS)、アセトニトリル中 (ACN)、水中 (WAT) における活性化自由エネルギー。

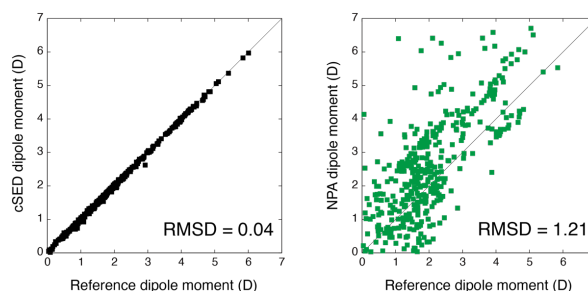


図 2. cSED 電荷と NPA 電荷で求めた双極子モーメントと量子化学計算で求めた双極子モーメントの比較

(2) 溶媒が作る環境場におけるエネルギー失活過程を記述するための理論開発

RISM-SCF-cSED 法に基づいて導出した解析的2次微分の信頼性と有用性を検討するため、*p*-ニトロアニリン (PNA) の振動数計算を行った。PNA は平面的な構造をとる分子であるが、アミノ基の水素は、この平面上にはない。図 3 で定義した二面角を用いると、 $\psi = 0$ の時は平面で遷移状態に対応し、安定構造は $\psi \neq 0$ である。本研究では、遷移状態から安定状態へ至る構造変化に伴う自由エネルギー変化に着目した。

遷移状態のエネルギーを基準に取った時の自由エネルギー変化を、気相中、シクロヘキサン中、アセトニトリル中、水中で求めたものを図 4 に示す。ここで、自由エネルギー変化は次式で算出した。

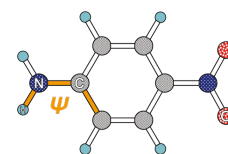


図 3. *p*-ニトロアニリン内で定義した二面角 ψ

$$\Delta \mathcal{A}^{\text{Tot}} = \Delta \mathcal{A} + G^{\text{corr}} \quad (2)$$

ここで $\Delta \mathcal{A}$ は溶質のエネルギーに溶媒和自由エネルギーを加えたもの、 G^{corr} は今回開発した振動数計算手法で求めた溶質の振動・回転・並進運動の自由エネルギー補正項である。 G^{corr} がない場合は、どの溶媒中であっても非平面構造が安定になることがわかった。しかし、 G^{corr} を考慮すると、水中の場合、平面的な構造が安定化する傾向が見られた。 G^{corr} をさらに分析したところ、分子振動が極めて重要であり、さらに平面性を崩す方向の振動モードが自由エネルギー変化に大きな寄与を与えることがわかった。振動モードは分子の揺らぎに対応していることから、溶液内での基準振動解析を行うことで分子の揺らぎ、およびその運動変化を効率的に議論することが可能であると考えている。

溶質分子-溶媒分子間のエネルギー移動に関しては、単純な振動子間のエネルギー移動を用いて検討している。解析的な式の導出は終えており、その妥当性を検証するための参照値を数値シミュレーションで求めているところである。

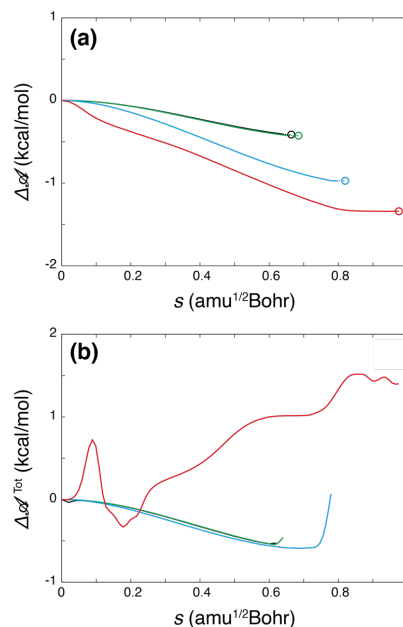


図 4. 分子振動に伴うエネルギー補正がない場合(a)とある場合(b)のアミノ基周りの揺らぎに沿った自由エネルギー曲面。黒、緑、青、赤の実線はそれぞれ気相中、シクロヘキサン中、アセトニトリル中、水中の結果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Yokogawa Daisuke, Suda Kayo	4. 巻 124
2. 論文標題 Electrostatic Potential Fitting Method Using Constrained Spatial Electron Density Expanded with Preorthogonal Natural Atomic Orbitals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9665 ~ 9673
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c07425	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 Inai Naoto, Yokogawa Daisuke, Yanai Takeshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Investigating the Nonradiative Decay Pathway in the Excited State of Silepin Derivatives: A Study with Second-Order Multireference Perturbation Wavefunction Theory	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 559 ~ 569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c08738	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 Negishi Naoki, Yokogawa Daisuke	4. 巻 154
2. 論文標題 Analytical energy gradient for the second-order Møller-Plesset perturbation theory coupled with the reference interaction site model self-consistent field explicitly including spatial electron density distribution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 154101 ~ 154101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0046730	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 根岸 直輝、横川 大輔
2. 発表標題 RISM-cSED-MP2法, -CCSD(T)法による溶液内化学反応系の高精度電子状態計算
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢吹 志保、横川 大輔
2. 発表標題 混合溶媒中でのp-ニトロアニリンの吸収における非理想性に関する理論的研究
3. 学会等名 溶液化学若手の会オンラインシンポジウム 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 根岸 直輝、横川 大輔
2. 発表標題 溶媒和依存性が大きな化学反応に関する活性化自由エネルギーの高精度予測を目指した量子 化学計算手法の開発
3. 学会等名 溶液化学若手の会オンラインシンポジウム 2020
4. 発表年 2020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