

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05375

研究課題名(和文)全原子を量子論で取り扱う凝縮系化学反応動力学理論の開発

研究課題名(英文)Development of all-atom condensed-phase reaction dynamics theory with quantum mechanics

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、すべての原子の運動を量子論に基づいて取り扱う新しい反応動力学理論の構築と計算コードの開発を目指した。経路積分分子動力学理論を基にしたリングポリマー分子動力学法と波束の時間発展法を組み合わせることで、新しい動力学計算方法を開発した。開発した方法を、比較的簡単な量子系である極低温ヘリウムクラスター中の銀原子光励起ダイナミクスに適用した。実験では、光励起した銀原子がクラスターから飛び出てくることが見出されているが、我々はその詳細な機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project is to develop a new quantum reaction dynamics theory, where all the atomic motions in the chemical system are described with quantum mechanics, in order to understand the role of nuclear quantum effects in complicated chemical reactions. We have developed a new hybrid simulation scheme in which the time-dependent quantum wave packet dynamics method is employed for the solute motion while the ring-polymer molecular dynamics (RPMD) method is used for the solvent motion. We have applied this new method to the photoexcitation dynamics process of the Ag-doped helium cluster system. Qualitative agreement between theory and experiment has been obtained.

研究分野：理論化学

キーワード：反応動力学 核量子効果 ポテンシャルエネルギー曲面

1. 研究開始当初の背景

比較的簡単な気相化学反応では、すべての原子の運動を量子力学理論で取り扱うことが可能である。これまで、量子力学によってのみ説明できる現象(トンネル効果、ゼロ点振動効果、あるいは共鳴効果など)が、重要な役割をしていることが明らかになっている。特に、水素原子やプロトンが関わる反応系では、その効果は極めて顕著になる。しかしながら、生命現象に関わる複雑な反応や有機合成や無機合成に関わる反応についての量子効果を理解するためには、すべての原子運動を量子力学で取り扱うことができる新しい方法論が必要である。

理論化学、計算化学の分野では、古典力学に基づいた分子力学計算が盛んに行われている。分子力学法は簡単に実行できるため、原子間相互作用に相当する「分子力場」さえ与えれば直ちに実行できる。しかしながら、分子力学の本質は古典力学であり、その妥当性は検討されたことはほとんどない。最近我々は、水クラスターに付着した余剰電子の緩和過程の量子力学計算を行った。この系は水和電子の簡単なモデルとみなすことができる。計算では、水分子中のすべての原子運動をリングポリマー分子力学法によって量子的に取り扱い、電子波動関数は量子波束法で追跡した。その結果、古典力学では電子が付着している付近のごく限られた空間での原子運動だけが重要であるのに対し、量子論では、電子緩和に直接付着していない、電子と反対側にある水分子の運動までも分子力学に関わっていることがわかった。そのため、電子励起状態の緩和時間が古典力学の結果より2倍以上も短いという結果を得た。こうした結果は、より複雑な化学反応においても量子効果が重要な役割を示唆している。

2. 研究の目的

本研究課題では、これまで我々が開発した量子反応力学理論を、一般的な複雑な凝縮系化学反応に拡張することを目的とする。さらに、気相中の化学反応では見出されない特有の量子現象を見出すことを目的としている。

3. 研究の方法

複雑な反応系のすべての原子を厳密な量子理論で取り扱うことは不可能である。そこで、経路積分理論を基にしたリングポリマー分子力学法と時間依存の波動方程式を組み合わせることで、すべての原子を扱う新しい計算方法を開発した。リングポリマー法では、1つの原子核を複数の古典粒子(ビーズ)とばねを用いて表現することで、原子核の量子性を考慮することができる。ただし、量子位相については全く考慮しない。

4. 研究成果

(1) ヘリウムクラスター中の銀原子の光励起ダイナミクス

ヘリウムクラスターは、ゼロ点振動エネルギーや超流動など、量子的な性質を有することから、実験と理論の両方の観点から非常に注目を集めている。極低温においては、クラスターの内部に原子や分子を取り込むことができるため、それらの分光研究が盛んに行われた。さらに、取り込まれた原子や分子は、ヘリウムの量子的な性質によって特有なふるまいをする。我々はそのヘリウムクラスター内での原子や分子のダイナミクスに注目をしている。最近では、Mateoらのグループがヘリウムクラスター中のAgの光励起反応 [$Ag(5p^2P_{1/2}) \rightarrow Ag(5s^2P_{1/2})$] の実験を行った。実験では、ヘリウムクラスターに取り込まれたAgを励起すると、Agがヘリウムクラスター中から飛び出すという結果が得られている。しかし、実験においてはどのようにAgが飛び出していくかを観測することができない。そこで我々は開発した方法論を用いてそのダイナミクスを詳細に理解することにした。本研究では、500個のHe原子からなるクラスター中のAg原子の光励起反応 ($5p^2P_{1/2} \rightarrow 5s^2S_{1/2}$) の実時間シミュレーションを行った。計算の結果、励起したAgは、初めはクラスターの中心で運動していたが、少しずつ外側に向かって拡散していき、約100 psほどでクラスターの表面に到達した。その後、ヘリウムの蒸発を伴ってAgはヘリウムクラスターから飛び出した。この現象は実験においても観測されており、飛び出した後のAgの速度もおおまかな一致を得ることができた。

(2) ヘリウムクラスターのイオン化に伴う電子的非断熱ダイナミクス

ヘリウムクラスターは同種原子の集まりであるため、イオン化に伴って電荷移動、すなわち近接した電子状態間の非断熱遷移が容易に起こりうるクラスターである。

ヘリウム原子はリングポリマー法で記述し、ヘリウムクラスターの全電子状態は多配置DIM (Diatomics-In-Molecule)法を利用した有効ハミルトニアン行列によって記述した。経路積分分子力学計算でサンプリングした構造からある一つの構造を初期構造として抜き出してイオン化し、その後のダイナミクスを約10 ps計算した。その結果、断熱計算の場合では、ヘリウムクラスターは膨張するもののヘリウム原子の蒸発は起こらないが、非断熱遷移を取り入れることでヘリウム原子が蒸発していくことが分かった。これは実験事実と一致する。この原因として、凝集過程の有無が挙げられる。詳しい解析の結果、電荷の確率分布は非断熱遷移を起こしながらクラスター中に広く非局在化することが分かった。これらの結果は、複雑な反応系のイオン化を理解するためには、量子的な非断熱遷移を取り入れることが必要であること

を示唆している。

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 11 件)

"Nonadiabatic quantum dynamics calculations of transition state spectroscopy of I + HI and I + DI reactions: the existence of long life vibrational bonding resonances," T. Takayanagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (査読有), **19**, 29125–29133 (2017). (dx.doi.org/10.1039/C7CP05478E)

The effects of water microsolvation on the $C_2O_4^- \leftrightarrow CO_2 \cdot CO_2^-$ core switching reaction: perspective from exploration of pathways on the potential energy surfaces of small $[(CO_2)_2(H_2O)_n]^-$ ($n = 1$ and 2) clusters," M. Kondo and *T. Takayanagi, *Comp. Theo. Chem.* (査読有), **1105**, 61–68 (2017). (doi.org/10.1016/j.comptc.2017.02.020)

"Theoretical analyses of the time-resolved nuclear dynamics of the transition state for the 1,3,5,7-cyclooctatetraene unimolecular reaction," C. Tokizaki, T. Yoshida, and *T. Takayanagi, *Comp. Theo. Chem.* (査読有), **1112**, 20–26 (2017). (doi.org/10.1016/j.comptc.2017.04.010)

"Photoexcited Ag ejection from a low-temperature He cluster: A simulation study by nonadiabatic Ehrenfest ring-polymer molecular dynamics," Y. Seki, *T. Takayanagi, and M. Shiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (査読有), **19**, 13798–13806 (2017). (doi.org/10.1039/C7CP00888K)

"Quantum transition state dynamics of the cyclooctatetraene unimolecular reaction on ab initio potential energy surfaces," C. Tokizaki, T. Yoshida, and *T. Takayanagi, *Chem. Phys.* (査読有), **469/470**, 97–104 (2016). (dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.02.005)

"Effects of temperature and isotopic substitution on electron attachment dynamics of guanine-cytosine base pair: Ring-polymer and classical molecular dynamics simulations," Y. Minoshima, Y. Seki, *T. Takayanagi, and M. Shiga, *Chem. Phys.* (査読有), **472**, 1–8 (2016). (doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.02.019).

"From photoelectron detachment spectra of $BrHBr^-$, $BrDBr^-$ and IHI^- , IDI^- to vibrational bonding of $BrMuBr$ and $IMuI$," J. Manz, K. Sato, *T. Takayanagi, T. Yoshida, *J. Chem. Phys.* (査読有), **142**, 164308 (2015). (dx.doi.org/10.1063/1.4918980)

"First-principles simulations of transition state spectra of the I + HI and I + DI reactions and vibrational bonding in $IMuI$," T. Yoshida, K. Sato, *T. Takayanagi, *Chem. Phys.* (査読有), **457**, 51–56 (2015). (dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.05.019)

"Theoretical analysis of the transition-state spectrum of the cyclooctatetraene unimolecular reaction: Three degree-of-freedom model calculations," T. Yoshida, C. Tokizaki, *T. Takayanagi, *Chem. Phys. Lett.* (査読有), **634**, 134–139 (2015). (dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.06.018)

"Electron accommodation dynamics in the DNA base thymine," S. B. King, A. B. Stephansen, Y. Yokoi, M. A. Yandell, A. Kunin, T. Takayanagi, *D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* (査読有), **143**, 024312 (2015). (dx.doi.org/10.1063/1.4923343)

"Dynamics of dipole- and valence bound anions in iodide-adenine binary complexes: A time-resolved photoelectron imaging and quantum mechanical investigation," A. B. Stephansen, S. King, Y. Yokoi, Y. Minoshima, W. L. Li, A. Kunin, T. Takayanagi, *D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* (査読有), **143**, 104308 (2015). (dx.doi.org/10.1063/1.4929995)

[学会発表](計 35 件)

T. Takayanagi, "Quantum dynamics calculations of transition state spectra of gas-phase chemical reactions" *CC Symposium of ICCMSE 2018*, 2018 年 3 月 14–18 日, Thessaloniki (Greece) (招待講演).

E. Ozama, S. Adachi, M. SHIGA, T. Takayanagi, "Path Integral Molecular Dynamics study of structures of Ac^{3+} -doped helium clusters" *CC Symposium of ICCSE 2018*, 2018 年 3 月 14–18 日, Thessaloniki (Greece).

K. Suzuki, Y. Seki, M. Shiga, T. Takayanagi, "Real-time nonadiabatic ionization dynamics of low-temperature helium clusters using ring-polymer MD method" *CC Symposium of ICCSE 2018*, 2018 年 3 月 14–18 日, Thessaloniki (Greece).

鈴木健人, 関悠佑, 志賀基之, 高柳敏幸 "RPMD 法によるイオン化ヘリウムクラスターのダイナミクスの解析" 第 18 回大つくば物理化学セミナー 2017 年 11 月 25–26 日, 草津セミナーハウス (群馬県・草津市).

小座間瑛記, 関悠佑, 志賀基之, 高柳敏幸 "脱プロトン化水二量体 $H_2O_2^-$ のミュオニウム置換による構造変化" 第 18 回大つくば物理化学セミナー 2017 年 11 月 25–26 日, 草津セミナーハウス (群馬県・草津市).

T. Takayanagi, "Quantum Dynamics Simulations of Atoms and Molecules Embedded in Low-temperature Helium Clusters" BIT's 1st Annual Conference of Quantum World, CQW2017 2017 年 10 月 16–18 日 Changsha (China) (招待講演).

関悠佑, 志賀基之, 高柳敏幸, "量子ヘリウムクラスターにおける光誘起原子脱離ダイナミクス" 第 11 回分子科学討論会, 2017 年 9

月 15-18 日, 東北大学 (岩手県・仙台市).

鴫崎千裕, 吉田崇彦, 高柳敏幸 "シクロオクタテトラエン単分子反応における周波数および時間依存領域の遷移状態分光" 第 11 回分子科学討論会, 2017 年 9 月 15-18 日, 東北大学 (岩手県・仙台市).

T. Takayanagi, "Frequency-domain and time-domain transition state spectroscopy of cyclooctatetraene" XIV International Workshop on Quantum Reactive Scattering 2017 年 7 月 3-6 日 Trieste (Italy) (招待講演).

C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, "Theoretical analyses of the time-resolved transition state dynamics for cyclooctatetraene" 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017 年 6 月 7-9 日 名古屋大学 野依記念学術交流館 (愛知県・名古屋市).

Y. Seki, M. Shiga, T. Takayanagi, "A simulation study of photoexcited Ag ejection from low-temperature helium clusters by ring-polymer molecular dynamics" 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017 年 6 月 7-9 日 名古屋大学 野依記念学術交流館 (愛知県・名古屋市).

C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, "Theoretical analyses of the time-resolved nuclear dynamics of the transition state for the cyclooctatetraene unimolecular reaction" CC Symposium of ICCSE 2017, 2017 年 4 月 22-25 日 Thessaloniki (Greece).

T. Takayanagi, "Theoretical analyses of transition state spectra of chemical reactions" BIT's 5th Annual Conference of AnalytiX-2017, 2017 年 3 月 22-24 日 ヒルトン福岡シーホーク(福岡県・福岡市) (招待講演).

関悠佑, 高柳敏幸, "量子ヘリウムクラスター中の原子光励起ダイナミクスの理論研究" 2016 年 11 月 26-27 日第 17 回大つくば物理化学セミナー, 鋸南セミナーハウス (千葉県・安房郡・鋸南町).

Y. Seki, T. Yoshida, T. Takayanagi, "Ring-Polymer Molecular Dynamics Study of Photoexcitation of the Silver Atom in Helium Clusters" Stereodynamics2016, 2016 年 11 月 6-11 日 Taipei (Taiwan).

C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, "Quantum Transition State Dynamics of The Cyclooctatetraene Unimolecular Reaction " Stereodynamics2016, 2016 年 11 月 6-11 日 Taipei (Taiwan).

関悠佑, 吉田崇彦, 志賀基之, 高柳敏幸, "RPMD を用いた Ag-Hen クラスターの光励起反応動力学" 第 10 回分子科学討論会, 2016 年 9 月 13-15 日 神戸ファッションマート (兵庫県神戸市).

鴫崎千裕, 吉田崇彦, 高柳敏幸, "シクロオクタテトラエン単分子反応における遷移状態ダイナミクスの理論研究" 化学反応経路探索のニューフロンティア 2016, 京都教

育文化センター (京都府・京都市).

T. Takayanagi, "Theoretical analyses of transition state spectroscopy of chemical reactions : on the relation between transition state structure and quantum resonance" Resonance and Non-Hermitian Quantum Mechanics 2016, 2016 年 8 月 3-5 日 大阪大学 (大阪府吹田市) (招待講演).

Y. Seki, T. Yoshida, T. Takayanagi, "Ring-polymer molecular dynamics study of photoexcitation of silver atom in helium clusters" 第 32 回化学反応討論会, 2016 年 6 月 1-3 日 大宮ソニックシティ (埼玉県さいたま市).

② C. Tokizaki, T. Yoshida, T. Takayanagi, "Quantum transition state dynamics of the cyclooctatetraene unimolecular reaction on ab initio potential energy surfaces", 第 32 回化学反応討論会, 2016 年 6 月 1-3 日 大宮ソニックシティ (埼玉県さいたま市).

② T. Yoshida, T. Takayanagi, "First-principles simulation of transition state spectra of the I + HI reaction and vibrational bonding in IMuI" ICCMSE2016, 2016 年 3 月 17-20 日 Athens (Greece).

③ D. Fleming, S. Mielke, B. Garrett, D. Truhlar, H. Guo, J. Manz, T. Takayanagi "Muon science: Providing unique tests of quantum mass effects in the chemical sciences" PACIFICHEM2015, 2015 年 12 月 15-20 日 Honolulu (Hawaii).

④ T. Takayanagi, "Quantum Molecular Dynamics Simulations of Excess Electron Attachment to Biomolecules" Scientific Programme for the 2nd DEA Club meeting, 2015 年 11 月 18-20 日 Mumbai (India).

⑤ 鴫崎千裕, 高柳敏幸, "化学反応の遷移状態は観測できるか?" 第 16 回大つくば物理化学セミナー, 2015 年 11 月 6-7 日 草津セミナーハウス(群馬県・草津市).

⑥ 関悠佑, 高柳敏幸, "リングポリマー分子動力学法の複雑系化学反応への応用" 第 16 回大つくば物理化学セミナー, 2015 年 11 月 6-7 日 草津セミナーハウス(群馬県・草津市).

⑦ 吉田崇彦, 鴫崎千裕, 高柳敏幸, "シクロオクタテトラエン単分子反応における遷移状態スペクトルの理論解析" 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 16-19 日 東京工業大学(東京都・目黒区).

⑧ 吉田崇彦, 佐藤和宇真, 高柳敏幸, "I+HI 反応の遷移状態分光スペクトルシミュレーション及び IMuI の振動結合" 第 9 回分子科学討論会, 2015 年 9 月 16-19 日 東京工業大学(東京都・目黒区).

⑨ 藤田知貴, 近藤麻奈美, 高柳敏幸, "糖の低エネルギー電子付着による脱水機構の理論的解明" 化学反応経路探索のニューフロンティア 2015, 2015 年 9 月 15 日 きゅりあん (東京都・品川区).

⑩ 簗島裕介, 関悠佑, 高柳敏幸, "Guanine-Cytosine(G-C)塩基対のプロトン移動における温度依存性と同位体効果" 化学反

応経路探索のニューフロンティア 2015, 2015年9月15日 きゅりあん (東京都・品川区).

③① T. Takayanagi, "Transition-state spectra of the X + HX/X + DX reactions and vibrational bonding of XMuX (X = Br, I)" 13th International Workshop on Quantum Reactive Scattering, 2015年7月6-10日 Salamanca (Spain) (招待講演).

③② T. Yoshida, K. Sato, T. Takayanagi, "Theoretical calculation of transition state spectra for the I + HI reaction" 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2015年6月3-5日 北海道大学 (北海道・札幌市)

③③ Y. Minoshima, T.Honda, Y. Yokoi, T. Takayanagi, "Semiclassical dynamics of electron attachment to guanine-cytosine base pair" 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2015年6月3-5日 北海道大学 (北海道・札幌市).

③④ T. Takayanagi "Nuclear quantum effects in tritium diffusion in α -iron" International workshop on Models and Data for Plasma-Material Interaction in Fusion Devices, 2015年5月25-27日 Marseille (France) (招待講演).

③⑤ T. Takayanagi, "Extreme quantum isotope effects in muonium/muon chemical reactions" EMN Meeting on Quantum Technology, 2015年4月14-17日 Beijing (China) (招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高柳 敏幸 (TAKAYANAGI, Toshiyuki)
埼玉大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 90354894

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

志賀基之 (SHIGA, Motoyuki)
日本原子力研究開発機構