

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05511

研究課題名(和文) 分子動力学の量子化

研究課題名(英文) Quantization of molecular dynamics

研究代表者

高橋 聡 (Takahashi, Satoshi)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：20456180

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題の当初の目的であった分子動力学の量子化と実在分子系への適用は、数値計算における技術的な障壁によって、期間内に成果を上げることができず、いくつかの一次元モデル系での数値手法の妥当性の確認に留まった。

一方で、分子の自己集合過程の数値的追跡と反応機構の解明に関する研究に着手し、複雑な自己集合反応の化学反応ネットワークを構築と、確率的な手法を用いた反応追跡を通して、実験によって追跡できない、反応初期段階の極短時間スケールの現象や、過渡的に生成する中間種の時間発展の詳細を明らかにし、自己集合過程の理解に対する理論的アプローチの基礎を築いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、反応速度と反応ネットワークに立脚し、分子自己集合を数値モデルと数値計算を用いて確率的な手法で追跡することで、実験的には追跡不可能な詳細な反応過程に関する知見を導き、実験結果に対する解釈を与えることに成功した。将来的には、反応経路の合理的な設計、速度論的な反応の支配による生成物のコントロールを実現することが可能になる。未知の自己集合の反応過程の予測や制御に対する指針を得ることは、自己集合過程に本質的に存在する指導原理を明らかにすることへの道を切り開くと考えている。

研究成果の概要(英文)：The original goal of this research project, that is, incorporating quantum effects of nuclear degrees of freedom into molecular dynamics (MD) simulations, was not accomplished as expected, because of some of the technical barriers in numerical implementations.

On the other hand, although not directly related to this project, I have succeeded in establishing a computational method for tracking the molecular self-assemblies. By considering all the chemical species expected on the course of complicated molecular self-assembly reactions, and constructing reaction networks on which a stochastic method is applied, for some systems I could obtain reaction details unavailable from experiments due to their complex property and shortness in time-scale. Because the coordination self-assembly is one of the important research themes which are actively studied with MD simulations, insights gained in this work should in the future have fruitful effects on the original research theme.

研究分野：理論分子科学

キーワード：化学反応動力学 量子波束動力学 分子動力学 半古典力学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 手法は、多数の粒子の運動を、粒子間の相互作用の下で古典力学の Newton 方程式の数値積分によって、計算機中で再現する。計算機性能の進歩により、現在では膨大な個数の粒子の運動を追跡することが可能になった。しかし MD 計算は、古典力学に立脚するために原子核の量子性を無視し、数値的実装は比較的容易であるが、原子核、とくに質量の小さいプロトンや重水素の量子力学的な実時間ダイナミクスを記述することはできなかった。波束の分岐や干渉が激しく生じることが予想される現象において、原子核を点粒子や剛体として取り扱う近似は、系の正確な物理的描像を与えず、一方で全ての粒子を量子力学的に取り扱うことは、原子数個からなる系でも、計算機性能をゆうに上回ってしまうほど膨大な計算量を必要とする。

研究代表者はこれまでに、量子波動関数 Action Decomposed Function (ADF) の理論の構築に参画し、理論形式の完成を導いた。そこでは量子論と古典論の間に存在する特異点による発散の機構を解明し、それを解消するための有効な手法を完成させた。モデル系ではあるが、100 自由度の多次元系に対して、着目している古典軌道の直上にある量子波束成分の時間変化を記述することに成功していた。

2. 研究の目的

上述のような背景と理論的展開を受けて、本研究課題では、ADF の理論の精密化と数値的検証を通じて、分子動力学の量子化を行うことを目的とした。多自由度実在分子系の動力学シミュレーションに、実用的なレベルで原子核ダイナミクスの量子効果を取り込んだ MD 計算を実現することを目指した。既存の古典 MD 手法や QM/MM MD 手法では得られなかった、大規模分子系の複雑な化学反応における原子核の量子力学的効果の役割に関して、多くの知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

それまでの研究成果を踏まえて、本研究では以下の方法で研究を進めた：古典軌道集合の時間発展に沿って得られる情報から、大域的な波束ダイナミクスを記述する手法と数値アルゴリズムを確立する。少数次元のモデル系から出発し、手法の数値的適用と検証を行いながら、大型計算機を用いた大規模分子系の量子ダイナミクスの追跡へと進む。

4. 研究成果

(1) 結論から言えば、本研究課題では、主に量子波束動力学手法の数値的実装におけるさまざまな障壁を、期間内に全て克服することができず、当初提示していた目的である多自由度実在系への拡張は、残念ながら達成し得なかった。具体的には、取り扱う自由度が大きくなるに従って必然的に増大する古典軌道の本数の最小化と、それによる記述の質の低下を補うための動的基底関数の選択において、適切な手法を確立することができなかった。副次的にはあるが、一次元の基本的な量子波束動力学の量子再帰現象と粒子集団の古典力学の間に明確な関係があること、そして第二量子化記法で記述される物理系、具体的には Bose-Hubbard Hamiltonian への半古典量子化手法の適用が良好な結果を与えることを明らかにした。特に前者は、各々の古典軌道が波束成分を担うことによって大域的な波動関数を表現することを目指す本研究の数値的な立脚点となるものであり、これらの成果はいずれも、投稿論文を準備中である。

(2) 一方で、本研究課題の本筋からは外れ、当初は予定していなかったことであるが、研究代表者は分子自己集合過程の研究において、大きい進展を導いた。この研究では、化学マスター方程式を出発点とする確率的アルゴリズムを用いて、化学反応の時間発展を追跡した。

第一段階として、目的生成物から基質へと自己集合過程を反対方向に遡ることによって、自己集合において過渡的に存在することが化学的に妥当と考えられる中間体を全て拾い出し、それらを接続する最小化学反応ネットワークを構築した。次に、類似する反応ごとに個別に速度定数を定義することによって、実験結果を最もよく再現する速度定数探索を行った。得られたパラメータ値に基づく時間発展から、各分子種の分子数の詳細な時間発展を得、実験的観測のみからは得ることができない反応経路の追跡を可能にした。この研究は、非常に複雑な化学反応の速度論的な解明に関するものであり、動力学の追跡を当初の目的とした本研究課題とは、一見したところ直接的に関係するものではない。しかしながら、分子自己集合過程は、現在実験研究者はもちろんのこと、分子動力学計算や量子化学計算の研究者が協力して、その反応機構と、さらには自己集合一般に通底する論理の解明のために精力的に取り組んでいるテーマである。ここでの研究で得られた知見や、反応経路の可視化に際して構築した表現手法は全て、本研究課題の将来的な進展のために還元することができる。

分子自己集合に関する研究では、現在までに既に 3 種類の幾何構造 (M を中心金属, L を多座配位子として M_2L_4 , M_3L_6 , M_6L_4)、5 つの自己集合系に対して、実験結果の数値的再現と、各化学種の分子数変化の追跡に基づく反応過程の解釈に成功している。図 1 に、数値計算に基づく解析によって明らかにした、 M_2L_4 が型錯体の自己集合に対する、二座配位に依存する支配的な反応経路の違いを示す。また図 2 には、Pd(II)イオンと二座配位子からなる二重辺三角形型錯体 Pd_3L_6 の、数値解析から導いた主要反応経路を、各素反応の頻度と化学種の生成量を伴

って示す。

数値計算から得られた反応の詳細は、結合の組み換えなどを分子動力学計算や量子化学計算で明らかにしようとする際に、計算条件を決定するための手掛かりを与え得る。これまでに行った数値計算の蓄積から、この研究は、上に述べたような実験結果の解釈や反応経路の確認だけでなく、反応経路の予測や速度論的に束縛される化学種の予測を行うために応用可能であることがわかっており、実験研究と両輪をなして分子自己集合過程の理解のためにさらに発展させることができる。

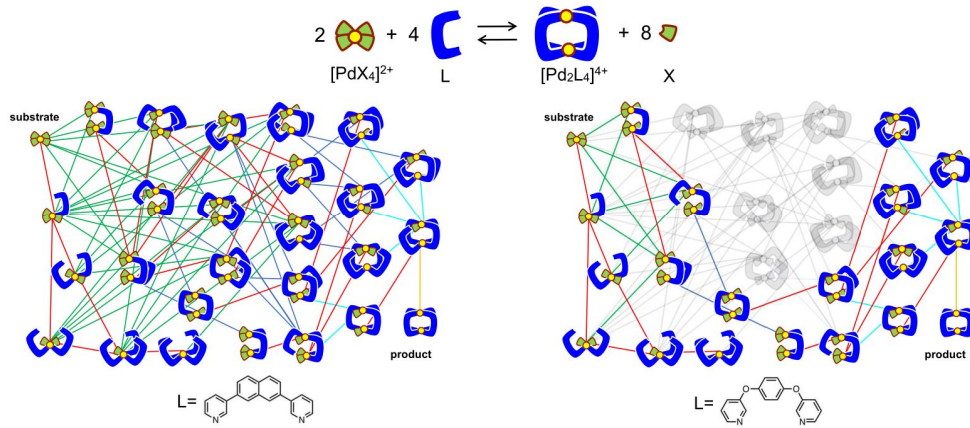


図 1 . Pd(II)イオン（黄色で表される）と 2 種類の二座配位子（青）から生成する、Pd₂L₄ かご型錯体の自己集合に対して得られた、主要な反応経路の比較。緑は脱離配位子 X を表す。目的生成物の幾何構造が同じでも、配位子の柔軟性と溶媒環境に依存して、左のように自己集合過程には反応ネットワーク全体をくまなく辿る場合と、右のようにネットワークの一部（影付きの領域）を回避する場合があることを、数値計算と解析によって明らかにした。

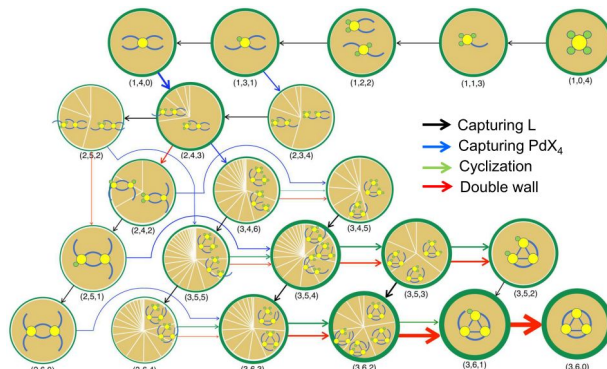


図 2 . Pd(II)イオンと二座配位子 L から生成する、二重辺三角形型錯体 Pd₃L₆ の自己集合に対して、実験結果の再現を通して構築された、主要な反応経路。各素過程の反応頻度の大小は矢印の太さで表され、自己集合反応過程を通じた各分子種の生成量の大小は、円の枠の太さで表される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Iioka, S. Takahashi, Y. Yoshida, Y. Matsumura, S. Hiraoka, and H. Sato	4. 巻 40
2. 論文標題 A Kinetics Study of Ligand Substitution Reaction on Dinuclear Platinum Complexes: Stochastic Versus Deterministic Approach	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 281-287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25588	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 S. Takahashi, Y. Sasaki, S. Hiraoka, and H. Sato	4. 巻 21
2. 論文標題 A Stochastic Model Study on the Self-Assembly Process of a Pd2L4 Cage Consisting of Rigid Ditopic Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 6341-6347
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP06102E	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 S. Komine, S. Takahashi, T. Kojima, H. Sato, and S. Hiraoka	4. 巻 141
2. 論文標題 Self-assembly Processes of Octahedron-shaped Pd6L4 Cages	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3178-3186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b12890	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 L. H. Foianesi-Takeshige, S. Takahashi, T. Tateishi, R. Sekine, A. Okazawa, W. Zhu, T. Kojima, K. Harano, E. Nakamura, H. Sato, S. Hiraoka	4. 巻 2
2. 論文標題 Bifurcation of self-assembly pathways to sheet or cage controlled by kinetic template effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 128.1-128.11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-019-0232-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Tateishi, S. Takahashi, A. Okazawa, V. Marti-Centelles, J. Wang, T. Kojima, P. J. Lusby, H. Sato, S. Hiraoka	4. 巻 141
2. 論文標題 Navigated Self-Assembly of a Pd2L4 Cage by Modulation of an Energy Landscape under Kinetic Control	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19669-19676
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b07779	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6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 高橋聡, 高塚和夫
2. 発表標題 配位空間の幾何学と量子波束ダイナミクス
3. 学会等名 分子科学討論会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋聡
2. 発表標題 Beyond semiclassics for heavy particle dynamics in chemical reactions
3. 学会等名 International symposium: Computational Chemistry in ICCMSE2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋聡, 佐々木悠矢, 佐藤啓文, 平岡 秀一
2. 発表標題 Pd2L4かご状錯体自己集合過程の実時間追跡
3. 学会等名 分子科学討論会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 聡, 佐々木 悠矢, 佐藤 啓文, 平岡 秀一
2. 発表標題 確率的アプローチによる配位自己集合反応の実時間追跡
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋 聡, 佐々木 悠矢, 佐藤 啓文, 平岡 秀一
2. 発表標題 配位自己集合過程の実時間追跡
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋 聡, 佐々木 悠矢, 佐藤 啓文, 平岡 秀一
2. 発表標題 Pd3L6二重辺三角形錯体の自己集合過程に影響を及ぼす分子内および分子間反応速度の均衡
3. 学会等名 分子科学討論会2019
4. 発表年 2019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