

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17851

研究課題名(和文)原子核の量子揺らぎを含めた化学反応解析のための多成分系分子理論の確立と応用

研究課題名(英文)Development of multicomponent quantum mechanics methods and its applications

研究代表者

宇田川 太郎 (UDAGAWA, Taro)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：70509356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：申請者はこれまで、実在系に近い理論計算を実現するため、水素原子核のような軽い原子核の量子揺らぎを直接取り込んだ多成分系計算手法を開発し、近年では化学反応における水素原子核の量子揺らぎの効果を明らかにしてきた。本研究課題では、多成分系計算手法による化学反応解析法を高速化し、さらに、多数の分子からなる大規模系へとむけた拡張を行うことで、これまで太刀打ちできなかった数多の化学現象に挑戦するための新しい多成分系計算手法の開発を目指した。

研究成果の概要(英文)：Recently, we have developed multicomponent quantum mechanics (MC\_QM)-nudged elastic band (NEB) method, which can analyze chemical reactions including nuclear quantum effect of light nuclei, such as proton and deuteron. In our research project, we have improved our MC\_QM-NEB method and have developed integrated multicenter (IMiC)-MC\_QM method to analyze chemical reactions and H/D isotope effects in large systems. We have analyzed H/D isotope effect on rate constants of proton transfer reaction in 7-hydroxyquinoline, total energies of water clusters, and interaction energies in some clathrate hydrate complexes using our MC\_QM-NEB and IMiC-MC\_QM methods.

研究分野：量子化学

キーワード：同位体効果 量子多成分系理論 水素移動反応 NEB法

### 1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで、実在系に近い理論計算を実現するため、水素原子核(プロトン)のような軽い原子核の量子揺らぎを直接取り込んだ多成分分子軌道 (Multicomponent molecular orbital: MC\_MO)法および多成分密度汎関数理論 (Multicomponent density functional theory: MC\_DFT 法)を開発し、様々な水素結合系における水素/重水素(H/D)同位体効果を明らかにしてきた。しかしながら、これまで、主に小さな二分子クラスターの安定構造に対する同位体効果の解析したのみであり、例えば生体内で重要な溶媒分子を介したプロトン移動反応や、新エネルギー源として着目されるメタンハイドレートに代表される包接水和物のように、化学反応や、溶媒分子のように多数の分子が関与する系に対する同位体効果の解析は困難であった。

原子核の量子揺らぎを直接取り込む多成分系計算手法(MC\_QM 法)は、Thomas により1969年に提唱され、これまでに国内外の様々なグループにより研究が進められてきた。しかしながら、MC\_QM 法ではエネルギー二次微分行列(ヘシアン)を用いる一般的な手順で遷移状態構造を求めることが出来ないため、反応解析へと応用された例はわずか数例しかなかった。近年申請者は、反応経路上に発生させた複数の構造をバネでつないで最適化することで、エネルギーヘシアンの計算を必要とせずに遷移状態構造および反応経路を求めることが可能な Climbing image-nudged elastic band 法(CI-NEB 法、図1)を MC\_QM 法に応用した MC\_QM-CI-NEB 法を開発し、従来の理論計算では表現することが出来なかった、分子内水素移動反応の反応速度定数に対する同位体効果( $k_H/k_D$  値)の再現に成功した。しかしながら、より複雑な現実に近い系を取り扱うためには、計算の高速化が必須である。

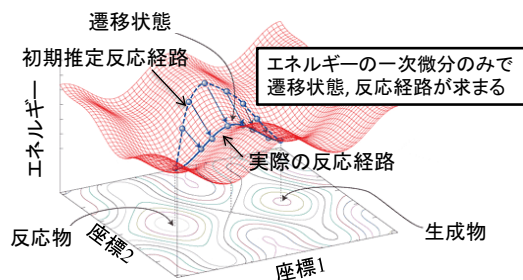


図1 CI-NEB 法概念図

(<http://www.quantumwise.co.jp/example/neb/neb-01.html> より)

また、現実の系に近い理論計算のためには、溶媒効果の考慮も必須である。既に兼松らは、多成分系計算手法を連続誘電体モデルに拡張しているものの(*J. Chem. Phys.*, **140**, 164111 (2014)), この手法では溶媒分子を露わには取り扱わないため、溶媒-溶質分子間の局所的な相互作用は記述できない。一方で申請者は

これまでに、多数の溶媒分子を含む巨大系を複数の小さな系へと分割して計算することで、計算時間を劇的に削減する Integrated multicenter MO 法(IMiCMO 法、図2)を開発してきた。巨大系のための多成分系計算手法は、フラグメント分子軌道法へと応用した石元らの先行研究があるのみであり、同位体溶媒分子の露わな取り扱いを可能とした、実在系により近い応用計算のために確立が望まれている。

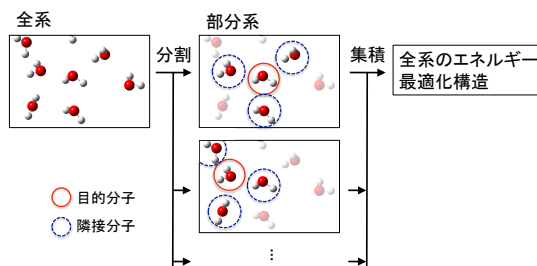


図2 IMiCMO 法概念図

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、申請者が開発してきた、水素原子核のような軽い原子核の量子揺らぎを直接取り込んだ新しいタイプの量子化学計算手法である MC\_QM 法を発展させることで、原子核の量子揺らぎを含めた理論計算手法による化学反応解析手法を確立することを目的とした。また実験でよく用いられる同位体溶媒分子を露わに取り扱うため、原子核の量子揺らぎを含めて、多数の分子を含む巨大な系を効率良く計算するための手法の開発も行った。これらの研究項目を通じ、より現実系に近い MC\_QM 計算の実現を目指し、研究を行った。

### 3. 研究の方法

本研究では、申請者が開発してきた MC\_QM 法をさらに発展させ、(1)原子核の量子揺らぎを含めた理論計算手法による化学反応解析手法の確立、および(2)原子核の量子揺らぎを含めた巨大系を効率良く計算するための手法の確立を目的に、以下の4項目を実施した。

#### (1) 原子核の量子揺らぎを含めた理論計算手法による化学反応解析手法の確立

① 効率的な計算手法の確立: CI-NEB 法のアルゴリズムを改善し計算を高速化することで、高精度計算手法を適用可能な、効率的な計算手法を確立する。

② 基底状態プロトン移動反応に対する H/D 同位体効果の解析: (1)-①で確立した手法を用い、7-ヒドロキシキノリン(7-HQ)の基底状態プロトン移動反応における H/D 同位体効果を解析する。

#### (2) 原子核の量子揺らぎを含めた巨大系を効

#### 率よく計算するための手法の確立

① 巨大系のための理論計算手法の開発：MC\_QM 法と IMiC-MC\_QM 法を組み合わせた IMiC-MC\_QM 法を開発し、巨大系を計算するための新しい理論計算手法を確立する。

② 包接水和物に対する H/D 同位体効果の解析：(2)-①で確立した手法を用い、包接水和物に対する量子揺らぎの影響および H/D 同位体効果を解析する。

#### 4. 研究成果

ここでは、3-(1)および3-(2)で開発した新規理論計算手法を用いた簡単な応用計算について報告する。(1)-②および(2)-②の応用計算については、現時点で未発表の成果であるため、本報告書では簡潔にのみ報告する。

##### (1) 原子核の量子揺らぎを含めた理論計算手法による化学反応解析手法の開発

CI-NEB 法の高速化を目指し、本項目では CI-NEB 法の収束性を高めるために効率的な最適化アルゴリズムである BFGS 法を導入した。図 3 に、簡単なモデル系における水素移動反応を、種々の最適化アルゴリズムによる MC\_QM-CI-NEB 法で解析した結果を示した。それまでに実装していた他の最適化アルゴリズム(Quick-min 法、Fast integral relaxation engine (FIRE)法)に比べ、今回導入した BFGS 法では、約 1/4~1/2 の計算回数で遷移状態を求めることが出来ており、MC\_QM-CI-NEB 計算の高速化に成功した。

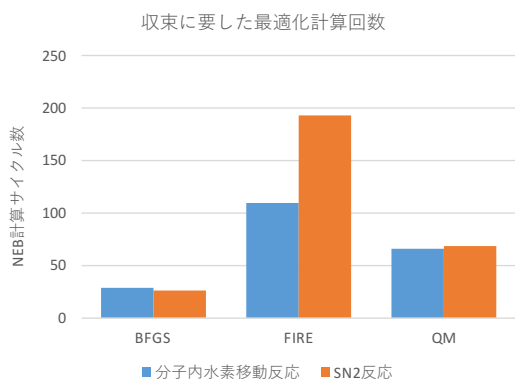


図 3 各最適化アルゴリズムによる収束に必要な計算回数の違い (分子内水素移動反応： $\text{H}_2\text{NCHCHCHO} \rightarrow \text{HNCHCHCHOH}$ ,  $\text{SN}_2$  反応： $\text{I}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$ )

実装したアルゴリズムを用いて、7-HQ 中のアルコール分子を介した水素移動反応について、MC\_QM-CI-NEB 法により水素原子核の量子揺らぎを考慮した解析を行った。Kang らの先行研究(*Chem. Phys.*, **456**, 8 (2015))に倣い、アルコール 2 分子を介したプロトン移動反応を解析した。この反応は、アルコール分子から 7-HQ へのプロトン移動が最も早く起こり、そのあとに残りのプロトンが順次移動

する非同期的な協奏反応であることが実験的に提唱されている。種々の検討の結果、この実験結果からの仮説は、プロトンリレーには直接参加しない、3 分子目のアルコール分子の存在が必要であることがわかった。また、この系に対して MC\_QM-CI-NEB 法を用いて原子核の量子揺らぎを考慮した上で H/D 同位体効果を解析した。水素原子核の量子効果を直接考慮し、それに伴う系全体の構造緩和を表現した結果、嵩高いブタノール分子を介したプロトン移動反応の活性化エネルギーが、特に顕著に低下することがわかった。

##### (2) 原子核の量子揺らぎを含めた巨大系を効率よく計算するための手法の確立

原子核の量子揺らぎを含めて多数の分子を含む巨大系を計算するため、本研究では系全体を複数の部分系へと分割し、膨大な時間のかかる系全体の計算をせず、時間のかからない複数の小さな部分系の計算に置き換える IMiC-MC\_QM 法に着目し、IMiC-MC\_QM 法を MC\_QM 法へと応用した IMiC-MC\_QM 法を開発した。開発した手法を用い、種々のサイズの水クラスター( $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 3, 4, 8, 20$ ))および重水クラスター( $(\text{D}_2\text{O})_n$ )のエネルギーを評価した。IMiC の取り扱いによるエネルギーの誤差は、 $n = 20$  では全エネルギーの僅か 0.001%未満(2.1~3.7 kcal/mol)であった。

MC\_QM 法により見積もった、全エネルギーに対する H/D 同位体効果は、 $n = 20$  のクラスターに対して、分割を行わない従来の手法で -283.9 kcal/mol であったのに対し、IMiC-MC\_QM 法では -283.5 kcal/mol であり、非常に良い精度で H/D 同位体効果を見積もることが出来た。

表 1 MC\_QM 法および IMiC-MC\_QM 法による  $(\text{H}_2\text{O})_n / (\text{D}_2\text{O})_n$  クラスターの全エネルギーに対する H/D 同位体効果 [kcal/mol] と、IMiC の取り扱いによる誤差  $\Delta E$  [kcal/mol].

n	IMiC-		
	MC_QM 法	MC_QM 法	$\Delta E$
3	-43.3	-43.3	0.0
4	-57.8	-57.8	0.0
8	-114.4	-114.5	-0.1
20	-283.9	-283.5	-0.4

開発した手法を用いて、軽水および重水による包接水和物に対する H/D 同位体効果について解析を試みたところ、系の中心に分子を持つ包接水和物では、内包分子に対して、カゴを形成している周囲の全ての水分子が隣接分子として取り扱われてしまうことがわかった。本研究計画の当初計画である IMiC-MC\_QM 法の開発自体は問題なく遂行できているため、このような分子を取り扱うための新しい分割法については、今後の課題とした。当初計画よりも研究が速いペースで順調に進んでいたため、包接水和物に対する原子核の量子揺らぎを含んだ計算は、分割を

しない従来の MC\_QM 法を用いて対応した。その結果、軽水による包接水和物よりも、重水による包接水和物の方が、内包分子と周りの水分子との相互作用がおおよそ 10 ~ 40 kcal/mol ほど弱いことが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

[1] Keita Sugiura, Masanori Tachikawa, Taro Udagawa, “Nuclear quantum effect and H/D isotope effect on  $\text{Cl}\cdot + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n = 1-3$ ) reactions”, RSC Advances, **8**, 17191-17201 (2018), DOI: 10.1039/C8RA02679C.

[2] Taro Udagawa, Masanori Tachikawa “Reaction mechanism of hydrogen-tritium exchange reactions between several organic and HTO molecules: A role of the second HTO”, RSC Advances, **8**, 3878-3888 (2018), DOI: 10.1039/C7RA13110K.

[3] Amol D. Sonawane, Dinesh Garud, Taro Udagawa, Mamoru Koketsu, “Synthesis of thieno[2,3-*b*]quinoline and selenopheno[2,3-*b*]quinoline derivatives via iodocyclization reaction and a DFT mechanistic study”, Organic & Biomolecular Chemistry, **16**, 245-255 (2018), DOI: 10.1039/C7OB02523H.

[4] Hiroaki Hagiwara, Takuya Masuda, Takuya Ohno, Mika Suzuki, Taro Udagawa, Kei-ichiro Murai, “Neutral Molecular Iron(II) Complexes Showing Tunable Bistability at Above, Below and Just Room Temperature by Crystal Engineering Approach: Ligand Mobility into 3D Flexible Supramolecular Network”, Crystal Growth & Design, **17**, 6006-6019 (2017), DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01141.

[5] Taro Udagawa, Keita Sugiura, Kimichi Suzuki, Masanori Tachikawa, “Unusual H/D isotope effect in isomerization and keto-enol tautomerism reactions of pyruvic acid: Nuclear quantum effect restricts some rotational isomerization reactions”, RSC Advances, **7**, 9328-9337 (2017), DOI: 10.1039/C6RA28271G.

[6] Taro Udagawa, Masanori Tachikawa, “Nuclear quantum effect and H/D isotope effect on  $\text{F} + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{FH} + (\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{OH}$  ( $n = 1-3$ ) reactions”, The Journal of Chemical Physics, **145**, 164310 (2016), DOI: 10.1063/1.4966162.

[7] 宇田川 太郎, 常田 貴夫, 立川 仁典, “多成分密度汎関数理論のための電子-核相関汎関数の開発”, Journal of Computer Chemistry,

Japan, **15**, 143 (2016), DOI: 10.2477/jccj.2016-0018.

〔学会発表〕(計5件)

[1] 石橋 里菜, 杉浦 啓太, 立川 仁典, 宇田川 太郎, “多成分量子力学 NEB 法を用いた HTO と有機分子による H/T 交換反応の理論的解析”, 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2017 年 11 月, 岐阜大学(岐阜).

[2] 杉本 英哉, 立川 仁典, 宇田川 太郎, “多成分量子力学法による  $\text{HOSO}\cdot + \text{NO}_2 + (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=0-2$ )水素移動反応の理論的解析”, 第 11 回分子科学討論会 2017 仙台, 2017 年 9 月, 東北大学川内北キャンパス(仙台).

[3] 杉浦 啓太, 立川 仁典, 宇田川 太郎, “多成分量子力学法による  $\text{Cl}\cdot + (\text{H}_2\text{O})_n \rightarrow \text{HCl} + \text{OH}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n=1-3$ )反応の理論的解析”, 第 11 回分子科学討論会 2017 仙台, 2017 年 9 月, 東北大学川内北キャンパス(仙台).

[4] Taro Udagawa, Kimichi Suzuki, Masanori Tachikawa, “A multicomponent QM study of  $\text{H}_2$  dissociation on small aluminum cluster”, International Conference of Computational Science, 2017 年 6 月, Zürich (Switzerland).

[5] 宇田川 太郎, 立川 仁典, “原子核の量子効果を考慮した多成分分子軌道-NEB 法による水素移動反応の解析”, 第 10 回分子科学討論会 2016 神戸, 2016 年 9 月, 神戸ファッションマート(神戸).

〔図書〕(計0件)

該当無し。

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

該当無し。

○取得状況 (計0件)

該当無し。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~kulab/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇田川 太郎 (UDAGAWA, Taro)

研究者番号 : 70509356

(2) 研究分担者 : 無し

(3) 連携研究者 : 無し

(4) 研究協力者：無し