

平成 21 年 4 月 24 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066001

研究課題名（和文） 励起状態反応ダイナミクスと光化学への応用

研究課題名（英文） Ab initio Excited-State Reaction Dynamics and Its Applications to Photochemistry

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：反応ダイナミクス、励起状態、非断熱遷移、溶媒効果

## 1. 研究計画の概要

第一原理分子動力学の手法を電子励起状態に拡張し、非断熱結合やスピン-軌道結合により引き起こされる状態間遷移をあらわに考慮した汎用的分子動力学プログラムを開発することを目的として研究を進めている。生体において重要となる光反応の微視的機構への洞察を与える実在反応をターゲットとし、励起状態で進行する化学反応の動力学機構を明らかにする。状態平均 CASSCF 法レベルの励起状態 AIMD 計算を実現するプログラムを開発し、cis-stilbene の光異性化、7-azaindole (7AI) + H<sub>2</sub>O 系の励起水素移動、クマリン 151 の励起溶媒緩和、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>、HD<sub>2</sub>O<sup>+</sup>、CH<sub>3</sub><sup>+</sup>の解離性再結合反応のダイナミクス、CH<sub>3</sub>I の光解離ダイナミクスを調べる。Tully の状態遷移アルゴリズムを実装して非断熱遷移を考慮し、QM/MM 法である Effective Fragment Potential (EFP) 法を組み込んで、溶液内光反応ダイナミクスを可能にした。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 電子状態計算プログラム MOLPRO, GAMESS と結合する形で状態平均 CASSCF 法レベルの励起状態 AIMD 計算を実現するプログラムを開発し、様々な応用計算を通して、プログラムの汎用化、新しいアルゴリズムの導入、問題点の明確化と解決への試みを行っている。プログラムには、Tully の状態遷移アルゴリズムを実装して非断熱遷移を考慮し、QM/MM 法である Effective Fragment Potential (EFP) 法をダイナミクスに組み込んで、溶液内光反応ダイナミクスを可能にした。

(2) 7AI-H<sub>2</sub>O, 7AI-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> および周囲に EFP として表された 100 個の H<sub>2</sub>O を配置した状態

に対して光異性化過程の QM/MM 分子動力学計算を行った。normal 型から tautomer 型に変化することで生じる余剰エネルギーにより 7AI と H<sub>2</sub>O は解離し、解離した 7AI においては面内骨格振動が激しく励起されること、励起状態での反応後 tautomer の領域で容易に conical intersection に到達する可能性のあることがわかった。水素移動は非同期的であるが協奏的に起こることが示された。

(3) QM/MM-AIMD 法により水溶液中におけるクマリン 151 (C151) の光緩和過程のダイナミクスを調べた。C151 に対し、孤立気相中および水溶液中の条件下、CASSCF レベルで励起状態の AIMD 計算を行った。水溶液中のシミュレーションでは、C151 の周りに 150 個の水分子 (EFP) を配置した。孤立気相中および水溶液中ともに電子基底状態において 300 K の温度下で 10 ps の AIMD 計算 (RHF/DZP レベル) を行うことにより初期条件を定めた。孤立気相中の AIMD 計算から、C151 は非極性溶媒中では双極子モーメントの大きな構造 I に近い円錐交差を経由して無輻射遷移を起こすことが示された。無輻射遷移には-NH<sub>2</sub> 基の傘反転運動が関与していることが分かった。また、EFP を用いた水溶液中の AIMD 計算では、溶媒効果により S<sub>0</sub> と S<sub>1</sub> 状態の分子内電荷分布が近くなり、二つのポテンシャル曲面は似た形となるため、無輻射遷移が起こりにくくなることがわかった。これらの結果は、実験で報告されている反応の特徴を合理的に説明するものである。

## 3. 現在までの達成度

- ① 当初の計画以上に進展している。  
(理由)

すでに、ab initio 計算により得られる非断熱結合を利用した Tully の状態遷移アルゴリズムを実装した汎用的励起状態ダイナミックスプログラムの開発に成功しており、順次適用範囲を広げながらプログラムの拡張を図っている。手法としての進展としては、QM/MM による溶媒効果の実装 (開発済)、拘束アルゴリズムの実装 (開発済)、スピン-軌道相互作用の実装 (開発中)、核の量子効果の実装 (開発中) が挙げられる。具体的な反応系への適用を通して知見も十分にたまってきている。これまで、電子励起状態の関与する具体的な化学反応の動的過程を調べることができる理論的手法は皆無であったため、我々が開発したプログラムは当該分野において大いに力を発揮することが期待される。

#### 4. 今後の研究の推進方策

励起状態の関与する任意の多原子分子反応に適用可能な第一原理分子動力学プログラムの開発を継続する。ab initio 計算により見積もったデータに基づいて、原子核および電子波動関数をそれぞれ古典的、量子力学的に時間発展させ、電子状態計算には状態平均多配置 SCF (SA-MCSCF) 法を用いる。今後更に、(1) 核の量子効果の実装、(2) spin-orbit 結合項の実装、を試みる。(1) においては、Martinez の multiple-spawning の方法を参照しながら、核の一部を Gauss 関数の重ね合せによる波束で表し、トンネル効果や非断熱遷移の効果を取り込めるような手法の開発に重点をおく。プログラムが完成した暁には、励起プロトン移動の問題に適用する。(2) においては、重原子を含む  $\text{CH}_3\text{I}$  の光解離反応に対して、関与する電子状態をすべて計算し、非断熱結合項と spin-orbit-結合項を考慮したダイナミックスを実現するべく、理論の定式化とプログラムを開発する。4 年間の研究を総括し、まだ手薄となっているパーツを充実させ、励起状態第一原理分子動力学プログラムの整備を行う。また、電子状態計算の精度の問題に焦点をあて、CASPT2, EOM-CCSD, SAC-CI, TDDFT 法など他の計算方法の適用を検討する。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 8 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 D. Kina, A. Nakayama, T. Noro, T. Taketsugu, and M. S Gordon, "Ab initio

QM/MM molecular dynamics study on the excited state proton transfer of 7-azaindole in water solution" *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9675-9683 (2008). 査読有

- ③ S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, and T. Tahara, "Spectroscopic Tracking of Structural Evolution in Ultrafast Stilbene Photoisomerization" *Science*, **322**, 1073-1077 (2008). 査読有

[学会発表] (計 47 件)

- ① 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
- ② 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

様式 C-7-2 (記入例)

自己評価報告書