

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350002

研究課題名（和文） 第一原理反応動力学の多角的展開と汎用プログラムの開発

研究課題名（英文） Theoretical development of ab initio reaction dynamics approach and generalized program code

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

研究成果の概要（和文）：電子励起状態に適用可能な非断熱遷移を実装した ab initio 分子動力学（AIMD）プログラムを完成させ、アゾベンゼンの光異性化反応、7 アザインドール 2 量体の励起プロトン移動、シトシンの励起ダイナミクスへと適用して、反応分岐比、量子収率、反応経路、励起寿命、動的機構の解明を行った。量子的トンネル効果を見積もる半古典的方法を AIMD プログラムに実装し、マロンアルデヒドのトンネル分裂を定量的に見積もることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Ab initio molecular dynamics (AIMD) approach has been extended to treat nonadiabatic process and tunneling process, and has been applied to several significant reactions to clarify key factors in excited-state and tunneling dynamics, i.e., (1) non-adiabatic transition, (2) solvent effects, (3) quantum effects of nuclei, (4) branching ratio, (5) lifetime, and (6) reaction pathways.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

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、トンネル効果

1. 研究開始当初の背景

近年の電子状態理論の進展、量子化学プログラムパッケージの普及、計算機の性能向上により、分子の構造、振動、反応機構を理論計算によりかなりの精度で調べることが可能となってきた。理論化学が実験化学との連携を更に深化させていくために重要となる次の課題は、実験を行う環境下での複雑分子系（実在分子系）の反応ダイナミクスを調べる実用的な方法論の開発である。研究代表者は、1994年に米国アイオワ州立大の Mark

Gordon のグループに加わり、世界にフリーで公開され広く利用されている量子化学プログラムパッケージ GAMESS に AIMD 法のコードを実装して、基準振動モードや固有反応座標に基づく解析法とともに一般の研究者に公開した。AIMD 法は、Ab initio 分子軌道計算に基づき分子系の個々の原子に作用する力をそのつど計算し、ニュートンの運動方程式を解いて分子系のダイナミクスを追跡する古典トラジェクトリー法であり、計算機の高速度に伴って広く適用されるようにな

ってきたが、その対象は長らく電子基底状態にとどまっていた。研究代表者は、2002年よりAIMD法を電子励起状態に拡張する研究を開始し、米国 Air Force からの助成金(2005年)や科学研究費の補助金(特定領域研究、基盤研究(B); 2006年より)を受けながら、非断熱遷移アルゴリズムを実装した励起状態AIMDプログラムを開発して、生体モデル分子の光励起反応(スチルベンのシス-トランス光異性化、7-アザインドールの互変異性)や星間分子(HCNH^+ , H_3O^+ , HD_2O^+ , CH_3^+)の解離性再結合反応のダイナミクスの解明を行ってきた。ここ数年は、世界の研究者が励起反応ダイナミクスの理論研究に目を向け始めた時期にあたり、研究代表者のグループは当該領域で先導的役割を果たしている。AIMD法のレベルを更に一段引き上げ、バラエティに富む実在分子系へと適用範囲を拡張するためには、開殻構造、多配置、擬縮退といった特異的な電子構造を取り扱うことのできる電子状態理論を適用し、相対論効果やスピン-軌道結合、あるいは非断熱効果やトンネル効果といった核の量子性を考慮に入れたダイナミクス手法が必要となる。大規模系への適用を視野に入れるとAIMD計算の高速化も重要な課題であり、ポテンシャル曲面の精度もまたダイナミクス計算の信頼性を決める因子として重要である。さらに、分子系の実在環境(溶液内、固体表面など)をシミュレーションの中に取り込むことも必要である。

2. 研究の目的

本課題では、これまで主としてモデルポテンシャルに基づき進展を遂げてきた動力学の手法に、state-of-the-artの域に達している電子状態計算手法を融合させ、モデル系ではなく実在系の反応ダイナミクスをシミュレートする「第一原理反応動力学法」を確立することを目的とする。ここで「第一原理反応動力学法」とは、電子状態計算により得られるポテンシャル曲面のデータを on-the-flyに見積もり、ダイレクトに利用しながら原子核の反応ダイナミクスを追跡する手法を指すものとし、ab initio分子動力学(AIMD)法もその中に含まれる。大規模系、複雑電子系、電子励起、非断熱遷移、核の量子効果、相対論効果、溶液内や固体表面などの実在環境といった多角的観点からアプローチを進め、最終的には汎用的な反応動力学プログラムへと結実させる。

3. 研究の方法

電子励起状態で進行する反応過程では、非断熱領域で生じる状態間遷移を考慮する必要がある。断熱状態が近接する非断熱領域では、分子系は単一のポテンシャル曲面(断熱

状態)上に存在するのではなく、複数の断熱状態に確率的に分布することになる。非断熱効果を実装した古典トラジェクトリー計算の手法として、本研究では surface hopping 法を採用し、状態間遷移には Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用する。このアルゴリズムは正味の状態間遷移を考慮しており、統計的議論を可能にするほど多数のトラジェクトリーを走らせたときに分子系が存在する断熱状態の分布割合が電子状態の確率振幅 c に一致するように設計されている。トラジェクトリーに沿ってステップ毎に状態間遷移の可否を判定するために、電子波動関数の確率振幅を利用する。トラジェクトリーに沿って電子の時間依存 Schrodinger 方程式を解くことにより、電子波動関数の確率振幅が得られる。非断熱結合項が大きいかつ非断熱結合方向の分子系の速度が大きいときに電子状態は大きく変化する。複数の断熱状態がエネルギー的に近接すると非断熱結合ベクトルは大きな値を持ち、非断熱遷移の確率が増大する。Tullyの方法では、微小時間 Δt の間に状態 k から状態 j への遷移が起こる確率 P_{kj} を各点で計算し、一様乱数と比較することにより状態遷移をさせるか否かをそのつど判定する。遷移が起こる場合、系全体のエネルギー保存則を満足させるために、状態間のエネルギー差を非断熱結合方向の速度成分に運動エネルギーとして与える。状態遷移を考慮した AIMD 法では、励起状態のエネルギー勾配に加えて非断熱結合ベクトルが必要となる。現時点で電子励起状態の計算が可能な ab initio 法としては、CIS, MCSCF, SAC-CI, EOM-CC, MS-CASPT2, MR-SDCI 法が挙げられるが、それぞれの計算精度、適用範囲、コストを考慮して方法を選択する必要がある。本研究では、電子状態理論として解析微分と非断熱結合項が入手可能な状態平均 MCSCF 法を採用した。電子状態計算には MOLPRO と GAMESS を利用した。

4. 研究成果

・励起二重プロトン移動機構

光励起された 7-アザインドール二量体が起こす励起状態二重プロトン移動反応は、DNA 塩基対における光損傷過程のモデルとして長年に渡り研究されてきた。実験研究で特に議論されたのが、二重プロトン移動の反応機構が協奏的 (concerted) か段階的 (stepwise) かという点である。Zewail らは、二量体の時間分解分光スペクトルが二段階の減衰を示すことから、反応が段階的に、つまり一つだけプロトンの移動した安定中間体の生成を経て進行すると報告した。しかし、田原ら並びに関谷らはこの二段階減衰の原因が別にあることを示し、反応が協奏的に、即ち安定中間体の生成を経ずに起こると結

論付けた。上記の実験研究とは対照的に、これまでの理論研究ではこの反応の機構について最終的な解答を得るには至っていなかった。近年の例を挙げると、Serrano-Andrés と Merchán が CASSCF 法を用いた構造最適化と CASPT2 法を用いたエネルギー計算によって段階的機構を主張したのに対し、Catalán と de Paz は B3LYP 汎関数を用いた TDDFT 計算に基づいて協奏的機構を主張した。しかし、これらの計算結果には疑問が残る。特に、前者の *ab initio* 計算の結果は他のグループによる同様の計算において再現されず、後者の DFT 計算では二量体の対称性を崩すと二つの単量体に解離してしまうという不自然な結果が得られていた。本研究では、反応機構のより決定的な理論的解明を目指し、*ab initio* 法・DFT 法の双方についてより高精度な手法を用いたポテンシャルエネルギー曲面の計算を行った。Ab *initio* 計算においては、CASPT2 法による動的電子相関の取り込みを、エネルギー計算だけでなく構造最適化においても行った。DFT 計算においては、長距離補正 (LC) 法を採用し、分子間で起こる電荷移動励起のエネルギーを TDDFT 法で正しく計算できるようにした。我々の計算では、CASPT2 法と LC-TDDFT 法の両方が同じ反応機構を予測する。それは、二つのプロトンが協奏的に、かつ非同期的に移動するというものである。また、TDDFT 計算においては、LC 法による電荷移動励起状態のエネルギー改善が反応機構の定性的な予測に必要不可欠であることも示された。

・シトシン励起ダイナミクス

太陽光 UV による DNA/RNA の損傷は、免疫機能の低下や老化、皮膚ガンなど、多くの健康被害の要因となっており、その光損傷機構の解明に向けて、核酸塩基の電子状態や紫外光励起後のダイナミクスに対し、実験・理論を問わず活発な研究が続けられている。近年の実験技術の向上により、単分子 DNA/RNA 塩基が紫外領域に吸収帯を持ち、励起寿命が 1 ps 程度と非常に短いことが明らかになった。また、DNA/RNA 塩基対間の水素移動反応による無輻射失活過程の存在も示唆されており、これらの光吸収後の超高速減衰過程が、DNA/RNA の紫外線損傷に対する防御機能に深く関わっていることがわかってきた。DNA 塩基の中で最も単純な構造を持つシトシンは、励起寿命が約 720 fs であることが実験的に報告されており、励起状態ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) に関する理論的研究が数多く行われてきた。その中で、 $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ 間、 $n\pi^*$ -基底状態間にいくつかの円錐交差 (CI) が存在し、これらを経由した無輻射失活が起こることが指摘されている。しかしながら、動力学的研究は数少なく、反応機構

に関する議論は不十分である。そこで本研究では、シトシンの光励起ダイナミクスの詳細を明らかにすることを目的として CI 探索ならびに AIMD シミュレーションを行った。シトシンならびにその置換体の基底状態・励起状態に対し、CASSCF/DZP レベルで *ab initio* 計算を行った。CASSCF 法の active 空間は、7 つの π 軌道と N(1)窒素、酸素の孤立電子対を含む 12 電子 9 軌道とし、基底状態 (gs)、 $\pi\pi^*$ 、 $n_o\pi^*$ 、 $n_N\pi^*$ の 4 状態を考慮した状態平均 CASSCF 法を適用した。計算プログラムは、MOLPRO2006 を使用した。主要な点のエネルギーを計算した後、励起状態での全自由度 AIMD 計算を行った。*ab initio* 電子状態計算を行い PES の形状を調べた結果、 $n_o\pi^*$ - $\pi\pi^*$ 状態間と $n_o\pi^*$ ・ $n_N\pi^*$ ・ $\pi\pi^*$ -基底状態間にそれぞれ CI が見つかった。基底状態から $\pi\pi^*$ 状態に光励起された後、CI を通じて基底状態に遷移するいくつかの経路が存在することが確認された。さらに AIMD 計算から、光励起後の運動の様子が明らかになった。基底状態から $\pi\pi^*$ 状態に光励起した後、 $n\pi^*$ 状態に乗り移り、 S_1 の最安定構造付近に到達する。その後、 $n_o\pi^*$ /基底状態、 $n_N\pi^*$ /基底状態の円錐交差を通じて基底状態に遷移の様子が確認された。ピリミジン環が主に運動する場合は、 $n_o\pi^*$ 状態から無輻射失活が起こり、アミノ基が主に運動する場合は、 $n_N\pi^*$ 状態を経由して無輻射失活が起こることがわかった。 $\pi\pi^*$ 状態からの経路は、障壁が高いため通りにくいと予想される。現時点では、数 100 fs で失活の様子が確認されており、さらにトラジェクトリーの本数を増やすことで励起寿命や分岐比について、実験値との比較を行っている。

・光異性化反応ダイナミクス

アゾベンゼン及びその誘導体は *cis-trans* 光異性化を示す典型的な分子であり、光化学の基礎的観点からだけでなく、光誘導スイッチ、大容量イメージ蓄積装置等の工業的応用において高いポテンシャルを有する点からも重要な分子である。工業的応用における機能はアゾベンゼン部分の *cis-trans* 光異性化に基づいており、その機構解明は重要な意義を持つ。実験研究では、異性化経路として $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 励起では NN-C 結合角が変化することによる *inversion*、 $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 励起では N=N 結合軸に対するフェニル基の回転による *rotation* により反応が進行すると考えられてきた。Fujino らにより行われた *trans* アゾベンゼンに対する時間分解ラマン分光法を用いた実験では、NN 伸縮振動数を測定した結果 S_0 、 S_1 状態における振動数がほぼ同じであったことから、光異性化反応を通して NN の二重結合が保持されており、 S_1 励起状態を経由する光異性化反応においては平面構造を

保持する結果となっている。また、 S_2 状態から S_1 状態への緩和の量子収率がほぼ 1 となったことから $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ 励起においても S_1 にすぐに落ち $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 励起と同じ異性化経路をたどると結論している。理論研究では、 $S_1(n\pi^*)$ 励起では長らく *inversion* の経路が有利であるとされてきたが、Ishikawa 等により $S_1(n\pi^*)$ 状態のポテンシャル曲面 (PES) の *rotation* に沿った経路上に S_0, S_1 の円錐交差が見出され、*rotation* の経路の優位性が報告された。その後、アゾベンゼンの光異性化経路について多くの理論計算 (CASSCF/CASPT2/TDDFT) が行われたが、 $S_1(n\pi^*)$, $S_2(\pi\pi^*)$ いずれの励起状態においても *rotation* の経路が有利であると報告されている。さらに最近は、半経験的分子軌道法や DFT 法に基づく励起状態のポテンシャル曲面上の動力学計算も行われているが、 S_1 状態については *inversion* の経路ではなく *rotation* の経路にそって反応が進行する様子が報告されている。

本研究では、アゾベンゼンの $S_0 \rightarrow S_1(n\pi^*)$ 励起後の反応ダイナミクスに対し、CASSCF レベルで状態遷移をあらわに考慮した AIMD シミュレーションを行い、異性化の収率、励起寿命、反応経路、状態遷移機構について詳細な議論を行った。アゾベンゼンは 24 原子系と励起状態 AIMD 計算の対象としてはかなり大きく、trajectory を数百本走らせるには計算コストの軽減が重要なポイントとなる。AIMD シミュレーションにおいてコストを軽減するには、1 点あたりの電子状態計算を軽くすることと、trajectory 計算のタイムステップを可能な限り大きくするという 2 つの因子が考えられる。電子状態計算では、CASSCF の active space として π, π^* 軌道に N の非結合性軌道 (n) を 2 つ加えた 6 電子 4 軌道と比較的小さな空間を適用し、さらに基底関数として STO-3G を適用することによりコスト軽減を図った。もちろん PES の記述が貧弱であればダイナミクス計算の結果も信頼性を失うので、垂直励起エネルギーについて計算値と実験値を比較し、PES の形状について DZP 基底による結果と比較して、CASSCF/STO-3G レベルでも PES の精度が極端に落ちることはないことを確認した。また、タイムステップを大きくとるために、反応にそれほど関与しないと考えられるフェニル基の CH 結合長を平衡構造の値に固定し、conventional な MD 計算でよく用いられる RATTLE/SHAKE 法を AIMD プログラムに実装して、励起ダイナミクス計算を行った。アゾベンゼンでは、この CH 伸縮振動が最も速い運動であるので、この自由度を固定することによりタイムステップをかなり長めにとることが可能となる。本研究では予備計算を十分に行い、タイムステップとして通常の座標領域では 1.0 fs、非断熱領域では 0.1 fs を採用することとした。

電子状態間の遷移には Tully の最少遷移数アルゴリズムを適用し、原子核の時間発展には Velocity Verlet-RATTLE 法を適用する。また、初期条件は、cis 体および trans 体の基底状態における平衡構造近傍において 300 K の条件下で各基準振動の座標と運動量を生成し、cis 体から 200 本の trajectory を 240 fs、trans 体からは 100 本を 3 ps 走らせた。電子状態計算には MOLPRO2006 を使用し、状態遷移を考慮した ab initio 拘束分子動力学プログラムは独自に開発したものをを用いた。

本 AIMD シミュレーションにより、 $n\pi^*$ 励起においてもアゾベンゼンの光異性化は基本的に中心部分の CNNC 二面体角が回転することにより進行することが確認された。ただし、この回転の様式には時計回りと反時計回りの 2 種類があり、初期条件によりいずれかの経路をとることが新たにわかった。cis 体、trans 体からの反応の異性化の収率はそれぞれ 0.45, 0.28 となり実験値と非常に良い一致を示した。

・多原子分子トンネル分裂

生体分子で重要な役割を果たす励起プロトン移動では、トンネル効果による寄与を無視することはできない。AIMD 法では原子核の運動は古典力学に基づき扱われており、トンネル効果を見積もることはできない。一方、原子核の運動を量子力学的に扱う量子波束シミュレーションでは、計算コストの観点から適用系は小さな系に限られる。したがって、中規模サイズの分子系における励起プロトン移動のダイナミクスを調べるには、近似的手法の開発が不可欠である。我々は、Makri と Miller が提案した WKB 近似に基づく半古典法を AIMD コードに実装し、テスト計算として電子基底状態におけるマロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応へと適用した。Makri-Miller 法では、古典軌道がトンネル座標に関する転回点に到達するたびにトンネル経路を定め、純虚数となる作用積分を求めてトンネル振幅を計算し、累積トンネル振幅を多くの古典軌道で平均して時間微分することによりトンネル分裂を見積もる。マロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応における IRC は遷移状態前後で大きく曲がることが知られており、自由度間に過剰なエネルギー移動がみられたことから、トンネルに直接係わる OO 環歪みと OH 伸縮振動の 2 自由度にのみ零点振動エネルギーを与え、それ以外の 19 自由度については古典的エネルギー kT を与え、bath mode の効果を評価した。AIMD シミュレーションの結果、同位体効果も含めてトンネル分裂の実験値をほぼ再現することに成功した。今後、本手法を励起プロトン移動の問題へと適用する計画である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- (1) T. Nakamura, S. Takeuchi, T. Taketsugu, and T. Tahara, "Femtosecond Fluorescence Study of the Reaction Pathways and Nature of the Reactive S_1 State of Cis-Stilbene," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press. 査読有
- (2) X.-f. Yu, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, "Theoretical Study of the Excited-State Double Proton Transfer in the (3-Methyl-7-Azaindole)-(7-Azaindole) Heterodimer," *J. Comp. Chem.*, in press. 査読有
- (3) S. Yamazaki and T. Taketsugu, "Photoreaction channels of the guanine-cytosine base pair explored by long-range corrected TDDFT calculations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press. 査読有
- (4) Y. Ootani and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics approach to tunneling splitting in polyatomic molecules," *J. Comp. Chem.*, **33**, 60-65 (2012). 査読有
- (5) S. Yamazaki and T. Taketsugu, "Nonradiative deactivation mechanism of Uracil, Thymine, and 5-Fluorouracil: A comparative ab initio study," *J. Phys. Chem. A*, **116**, 491-503 (2012). 査読有
- (6) A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu, "Competing effects of rare gas atoms in matrix isolation spectroscopy: A case study of vibrational shift of BeO in Xe and Ar matrices," *J. Chem. Phys.*, **136**, 054506 (2012). 査読有
- (7) T. Kudo, T. Taketsugu and M. S. Gordon, "Ab Initio Molecular Dynamics Study of the H_2 Formation Inside POSS Compounds," *J. Phys. Chem. A*, **115**, 2679-2691 (2011). 査読有
- (8) X.-f. Yu, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, "Concerted or Stepwise Mechanism? CASPT2 and LC-TDDFT Study of the Excited-State Double Proton Transfer in the 7-Azaindole Dimer," *J. Chem. Theo. Comp.*, **7**, 1006-1015 (2011). 査読有
- (9) Y. Harabuchi and T. Taketsugu, "A Significant Role of the Totally-Symmetric Valley-Ridge Inflection Point in the Bifurcating Reaction Pathway," *Theo. Chem. Acc.*, **130**, 305-315 (2011). 査読有
- (10) A. Nakayama and T. Taketsugu, "Ultrafast nonradiative decay of electronically excited states of malachite green: ab initio calculations," *J. Phys. Chem. A*, **115**, 8808-8815 (2011). 査読有
- (11) A. Nakayama, N. Seki, and T. Taketsugu, "Efficient sampling for ab initio Monte Carlo simulation of molecular clusters using an interpolated potential energy surface," *J. Chem. Phys.*, **130**, 024107 (2009). 査読有
- (12) D. Kina, P. Arora, A. Nakayama, T. Noro, M. S. Gordon, and T. Taketsugu, "Ab initio QM/MM

excited-state molecular dynamics study of coumarin 151 in water solution," *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 2308-2318 (2009). 査読有

- (13) A. Nakayama, T. Taketsugu, and M. Shiga, "Speed-up of ab initio hybrid Monte Carlo and ab initio path integral hybrid Monte Carlo simulations using an auxiliary potential energy surface," *Chem. Lett.*, **38**, 976-977 (2009). 査読有
- (14) Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics simulation with internal constraint on photoisomerization of azobenzene in $n-\pi^*$ state," *J. Chem. Phys.*, **131**, 194306 (2009). 査読有

[学会発表] (計 27 件)

- (1) X.-f. Yu, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, "Theoretical study on photo-induced isomerization and proton transfer in 7-azaindole-((H_2O)₃) cluster," *243rd ACS National Meeting*, 2012 年 3 月 25-29 日, San Diego, USA
- (2) 原渕祐、石井萌、佐藤公則、野呂武司、武次徹也「トランスアゾベンゼンの励起振動分光と異性化機構に関する理論的研究」日本化学会春季年会、2012 年 3 月 25-28 日、日吉、慶応大学
- (3) 武次徹也「第一原理ダイナミクスの新展開：非断熱遷移からトンネル分裂まで」東京大学応用化学談話会、2012 年 3 月 3 日、本郷、東京大学
- (4) Y. Harabuchi and T. Taketsugu, "Theoretical study of multi-branching reactions accompanying the valley-ridge inflection point," *The 5th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC5)*, 2011 年 12 月 9-13 日, Rotorua, New Zealand
- (5) T. Taketsugu, "Theoretical Approach to Excited-State Dynamics and Tunneling Splitting," *The 7th Nanjing Univ. -Suzhou Univ.-Hokkaido Univ.- NIMS/MANA Joint Symposium on Frontiers of Chemistry*, 2011 年 11 月 10-13 日, Suzhou
- (6) 武次徹也「実在系への展開を目指した第一原理反応ダイナミクス」第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 20-23 日、札幌、札幌コンベンションセンター
- (7) A. Nakayama and T. Taketsugu, "Nonradiative decay of electronically excited states of triphenyl methane dyes," *the 14th Asian Chemical Congress (14ACC)*, 2011 年 9 月 5-8 日, Bangkok, Thailand
- (8) Y. Harabuchi and T. Taketsugu, "Theoretical study of bifurcating reactions accompanying the totally-symmetric valley-ridge inflection point," *ISTCP-VII*, 2011 年 9 月 2-8 日, Waseda
- (9) T. Taketsugu, "Incorporation of Nuclear

Quantum Effects to Ab Initio Molecular Dynamics Approach," *ISTCP-VII*, 2011年9月2-8日, Waseda

(10) A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu, "Competing effects of rare gas atoms in matrix isolation spectroscopy: A case study of vibrational shift of BeO in Xe and Ar matrices" *MATRIX2011*, 2011年7月10-15日, Vancouver, Canada

(11) T. Taketsugu, "Extension of Ab initio Molecular Dynamics Approach to Excited-State Reactions and Tunneling Reactions" *4th JCS symposium on Theoretical Chemistry*, 2011年5月18-20日, Liblice

(12) 武次徹也「非断熱効果とトンネル効果を実装した ab initio ダイナミクス」の展開」スーパーコンピュータワークショップ2011「分子科学プログラムライブラリの充実にむけて」、2011年1月24-25日、岡崎、岡崎カンファレンスセンター

(13) T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics approach to dissociative recombination reactions," *International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010)*, 2010年12月15-20日, Honolulu

(14) 武次徹也「複合的非断熱過程の第一原理ダイナミクス」「分子の動力学と電子状態の制御」研究会、2010年8月12-13日、駒場、東京大学

(15) 武次徹也「量子化学計算に基づく反応ダイナミクスと振動分光」京都大学理学部化学教室セミナー、2010年6月30日、京都、京都大学

(16) T. Taketsugu, "Ab initio excited-state dynamics studies," *13th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis*, 2010年6月21-25日, Matsushima

(17) T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics approach to excited-state reactions" *69th Okazaki conference "New Frontier in Quantum Chemical Dynamics"*, 2010年2月21-23, Okazaki

(18) 武次徹也「Ab initio 計算に基づく振動分光学と反応ダイナミクス」近畿化学協会コンピュータ化学部会公開セミナー第77回例会「GAMESSの研究事例紹介」2010年1月20日、大阪、大阪科学技術センター

(19) T. Taketsugu, "Ab initio excited-state dynamics study" *International Symposium on Molecular Theory for Real Systems*, 2010年1月7-9日, Kyoto

(20) T. Taketsugu, "Ab initio Molecular Dynamics Simulations of Dissociative Recombination Reactions," *The fourth Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry*, 2009年12月21-23日, Port Dickson, Malaysia

(21) 武次徹也「Ab initio 分子動力学法とポテンシャル曲面生成」化学反応経路探索のニューフロンティア、2009年9月24-25、豊田、豊田理化学研究所

(22) T. Taketsugu, "Ab initio Molecular Dynamics Approach to Excited-State Reactions" *Long Island University Seminar 2009*, 2009年9月15日, New York

(23) 武次徹也「励起状態反応ダイナミクスへの理論的アプローチ」九州大学理学部化学教室最新化学談話シリーズ平成21年度第1回談話会、2009年7月7日、福岡、九州大学

(24) M. Kamiya and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics study on the photodissociation of CH₃I," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009年6月22-27日, Helsinki, Finland

(25) T. Taketsugu, D. Kina, P. Arora, A. Nakayama, T. Noro, and M. S. Gordon, "Ab initio QM/MM excited-state molecular dynamics study of coumarin 151 in water solution," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009年6月22-27日, Helsinki, Finland

(26) Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics simulation with internal constraint on photoisomerization of azobenzene in $\pi\pi^*$ state," *13th International Congress of Quantum Chemistry*, 2009年6月22-27日, Helsinki, Finland

(27) 喜名大輔、中山哲、野呂武司、Mark S. Gordon、武次徹也「QM/MM-AIMD法によるクマリン151励起状態緩和過程の理論的研究」第12回理論化学討論会、2009年5月28-30日、東京、東京大学

〔図書〕(計1件)

(1) T. Taketsugu, D. Kina, A. Nakayama, T. Noro, and M. S. Gordon, "QM/MM Study of Excited State Solvation Dynamics of Biomolecules," in "Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State," edited by K.-L. Han and G.-J. Zhao (Wiley, 2010) pp. 579-588.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武次 徹也 (TAKETSUGU TETSUYA)
北海道大学・大学院理学部・教授
研究者番号：90280932

(2) 研究分担者

野呂 武司 (NORO TAKESHI)
北海道大学・大学院理学部・准教授
研究者番号：50125340
中山 哲 (NAKAYAMA AKIRA)
北海道大学・大学院理学部・助教
研究者番号：10422007