

【序】非断熱遷移は原子核の運動に伴い電子状態が変化する現象であるが、その振る舞いは気相中と溶液中で異なる可能性がある。例えばレチナールの異性化の速度はタンパク中、気相中に比べ溶液中において遅くなることが知られており[1,2]実験、理論の両面から研究が進められている。また、その非断熱遷移に関与する部分だけをモデル化した(Z)-penta-2,4-dieniminium cation(PSB3)も理論的に研究されている。

理論的なアプローチとしては非断熱分子動力学(MD)計算があげられる。朱-中村(ZN)理論[3]と trajectory surface hopping (TSH)法と組み合わせる ZN-TSH 法はその方法の 1 つであり、ポテンシャルや力の計算には励起状態を計算できる任意の量子化学計算を用いることができる。石田ら[4]は諸熊らにより開発された ONIOM (Our own *N*-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics) 法[5]を用いレチナールのタンパク中での非断熱 MD 計算を行っている。しかし、溶液系での MD 計算は無限個の溶媒分子を考慮する必要があり、

ONIOM 法では有限領域での打ち切りが必要になる。一方古典 MD 法では周期境界条件(PBC)を用いた溶液の計算が行われており、特に長距離の静電相互作用の取り扱いは相互作用する原子を最近接セルからとる minimum-image (MI)法や、無限遠までの相互作用をすべて含む particle-mesh Ewald 和(PME)法[6]等が用いられている。ONIOM 法の PBC への拡張は非断熱 MD 計算の対象を溶液まで拡張する。また、拡張された ONIOM 法は連続誘電体モデルと異なり溶媒をあらわに取り扱うので溶媒の運動も同時に調べることが可能であり、溶媒と非断熱遷移の関係も解析できる。

【計算方法】我々は溶液内でのポテンシャルおよび力を求めるために PME-ONIOM 法及び MI-ONIOM 法を開発した[7]。これらは初めに PBC での計算を PME 法及び MI 法により行い、単位セルは分子力場法の結果を ONIOM 法の結果で置き換えることで目的の値を得る方法である。非断熱 MD 計算はメタノール中の PSB3 について on-the-fly の ZN-TSH 法に従って行い、各ステップでのポテンシャルおよび力は PME-ONIOM 法及び MI-ONIOM 法により計算した。PME-ONIOM 法及び MI-ONIOM 法においては QM 計算と MM 計算を統合するためのインターフェースとして Gaussian 09 プログラムパッケージを使用した。実際の QM 計算については MOLPRO 2012.1 量子化学計算プログラムパッケージを使用した。QM 計算は状態平均完全活性空間(6e,6o)自己無撞着場(SA-CASSCF)法にて行い、基底関数には MIDI4*を使用した。MM 計算は general AMBER force field(GAFF)、及び制限静電ポテンシャル(RESP)法により得られた電荷を使用した。分子力場の作成は AMBER 9 プログラムパッケージから使用できる ANTECHAMBER を使用し、非断熱 PME-ONIOM-MD 及び非断熱 MI-ONIOM-MD 中での MM 計算には当研究室で開発したプログラムを用

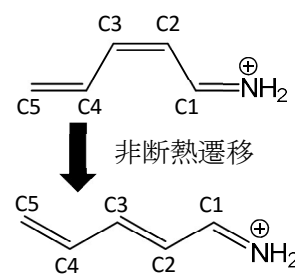


図 1. PSB3 の異性化の例

いた。非断熱 PME-ONIOM-MD シミュレーションおよび非断熱 MI-ONIOM-MD シミュレーションは NVE アンサンブル条件下で行い、取り扱う溶媒の範囲の影響を検討した。非断熱 MD 計算における初期座標は、予め AMBER 9 プログラムパッケージを用いて行った MD シミュレーションの最終構造を使用した。初期運動量は 300 K の Maxwell 分布に従う乱数により決定した。核座標の時間発展は時間刻みを 0.5 fs とする速度 Verlet 法により行い、基底状態に緩和しある程度経過した後に停止させた。溶媒の運動は質量加重速度から各ステップを中心とする 64 fs の区間について自己相関関数を求めた後、その Fourier 変換対であるパワースペクトルを求め解析した。

【結果と考察】 C1-C2=C3-C4 の回転を伴う Channel-1 と H-N=C1-C2 の回転を伴う Channel-2 の 2 つの非断熱遷移の経路が発見された。S₁ 状態にある古典軌道と、Channel-1 及び-2 を経由し非断熱遷移した古典軌道の数の時間変化を図 2 に示した。S₁ 状態にある古典軌道の数を二重指数関数

$$y = N_1 \exp\left(-\frac{(t-t_{1,1})}{t_{2,1}}\right) + N_2 \exp\left(-\frac{(t-t_{1,2})}{t_{2,2}}\right)$$

に回帰し、PSB3 の溶液中における S₁ 状態の寿命を計算した。ここで N₁ と N₂ は Channel-1, -2 の古典軌道の数であり、異性化後の古典軌道を実際に数え、N₁=15、N₂=35 とした。また、t_{1,1} と t_{1,2} は各 Channel の待ち時間、t_{2,1} と t_{2,2} は時定数を表しており、寿命は t_{1,1}+t_{2,1} 及び t_{1,2}+t_{2,2} により定めた。その結果 Channel-1 と Channel-2 の寿命は PME-ONIOM 法ではそれぞれ 3.5 ps と 81 fs、MI-ONIOM 法では 0.46 ps、91 fs であった。PME-ONIOM 法が溶液内での長寿命化を再現した一方、MI-ONIOM 法は気相に近い結果を与えた。これは MI-ONIOM 法では考慮される溶媒分子が少なく、気相に近い環境になっていたためであると考えられる。

図 3 に典型的な古典軌道から求めたパワースペクトルの時間変化を示す。パワースペクトルの値が大きい 0-500 cm⁻¹、700-2100 cm⁻¹、2600-3700 cm⁻¹ の 3 つの領域はそれぞれ伸縮振動、変角振動、分子回転に対応する領域である。非断熱遷移とパワースペクトルの関係、及び PME 法と MI 法のパワースペクトルの違いについては当日議論する。

【参考文献】

- [1] H. Kandori, H. Sasabe, *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 126-172 (1993).
- [2] S. L. Logunov, L. Song, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18586-18591 (1996).
- [3] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transitions: Concepts, Basic Theories and Applications*, 2nd Edition, World Scientific, Singapore, 2012.
- [4] W. C. Chung, S. Nanbu, and T. Ishida, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 8009-8023 (2012).
- [5] T. Vreven et. al., *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 815-826 (2006).
- [6] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089-10092 (1993).
- [7] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47-57 (2015).

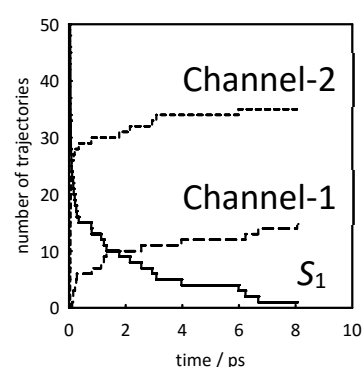


図 2. 各 Channel を通過して非断熱遷移した古典軌道と、S₁ 状態にある古典軌道の数の時間変化

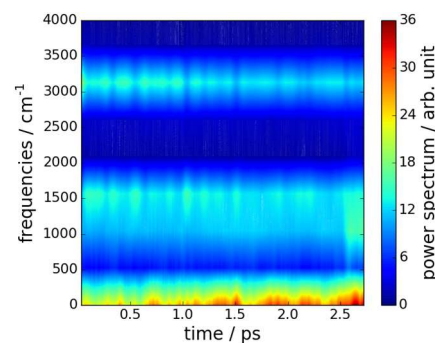


図 3. 典型的な古典軌道から得られたパワースペクトル

水溶液中のイオンの拡散における集団運動モード

(静大理) 河合 信之輔

Collective molecular motion in the diffusion of ions in water

(Shizuoka Univ.) Shinnosuke KAWAI

【序】凝縮相における動的現象は、溶媒を含めた多数の原子が協同的に動く複雑な過程である。このような現象を理解する際には、研究のうえで着目する部分（「部分系」）と、それ以外の部分（「環境」）とに全系を分割して考えることが有効である。このことは「環境」部分を見捨ててよいということの意味するわけではなく、「環境」は摩擦力や熱的揺動などの相互作用を通じて「部分系」の運動に影響を与えるものである。「環境」の中にどのような運動が存在するかを理解することは着目する現象を理解する上で本質的な重要性をもつ。本研究では、水溶液中のイオンの拡散を例にとり、イオンの並進運動に対する「環境」として働く水分子の集団運動モードを同定し解明することを目的とする。

【解析】全系を部分系と環境に分離したときの記述として、一般化 Langevin 方程式という形が知られている。射影演算子を用いた定式化により、平衡状態にある系の物理量の時間変化は常にこの形に書けることが証明されている[1]。

溶液中のイオンの運動の場合には、イオンの速度の x 成分を v_x として、一般化 Langevin 方程式は以下の形となる（対称性から、 y, z 方向についても同じである）。

$$\frac{d}{dt} v_x = - \int_0^t \gamma(t-t') v_x(t') dt' + \xi(t) \quad (1)$$

右辺第1項は摩擦力をあらわしており、 $\gamma(t-t')$ は摩擦核とよばれる。この摩擦項は、速度の履歴に依存する「記憶項」の形をしており、イオンと周囲の環境との間の動的な相互作用を表している。すなわち、ある時刻 t' にイオンが環境に作用することによって、何らかの運動が環境中に生じ、その効果が後の時刻 t にイオンが環境から受ける力に現れるというものである。右辺第2項の $\xi(t)$ は環境から受けるランダム力を表す。一般化 Langevin 方程式に現れる摩擦項は、イオンの過去の速度に依存する項であり、イオンとその周囲との動的な相互作用に起因している。摩擦項の関数形は、イオンの周囲に存在する溶媒の運動モードを反映していると考えられる。

最近、我々はこの摩擦核の情報を用いて、環境中に存在する運動モードを実効的に取り出す手法を定式化した[2]。まず、数値的に得られた γ を多指数関数でフィットする： $\gamma(\tau) \approx \sum_m c_m \exp(i\alpha_m \tau)$ 。振幅 c_m （複素数）、減衰の時定数 $\text{Im } \alpha_m$ 、振動数 $\text{Re } \alpha_m$ がフィッティングパラメータである。この結果を用いて、次のように新しい変数 X_m を定義する。

$$X_m(t) = -c_m \int_0^t \exp(i\alpha_m(t-t')) v_x(t') dt' + \int_0^{+\infty} k_m(t-t') \xi(t') dt' \quad (2)$$

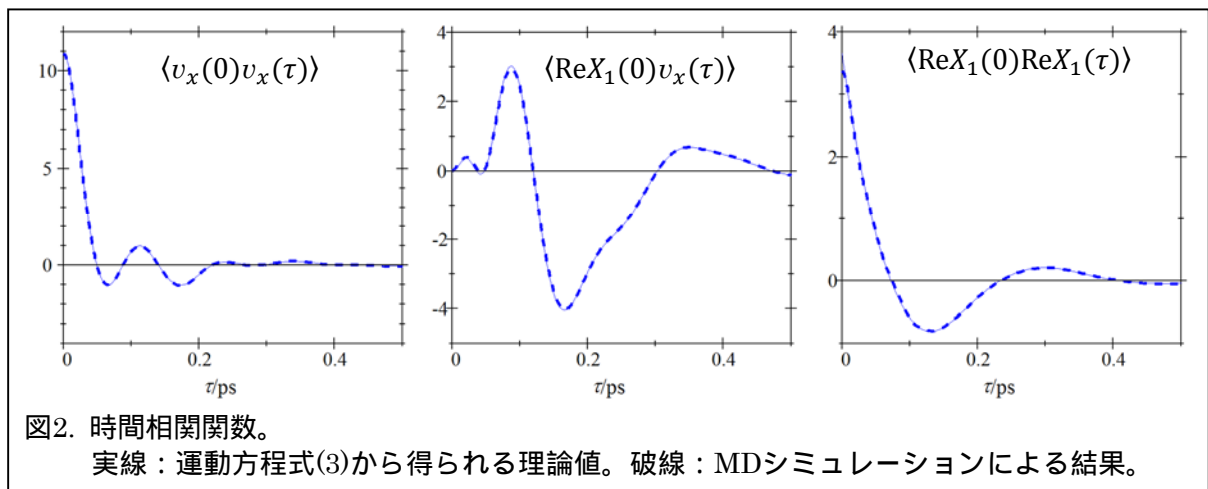
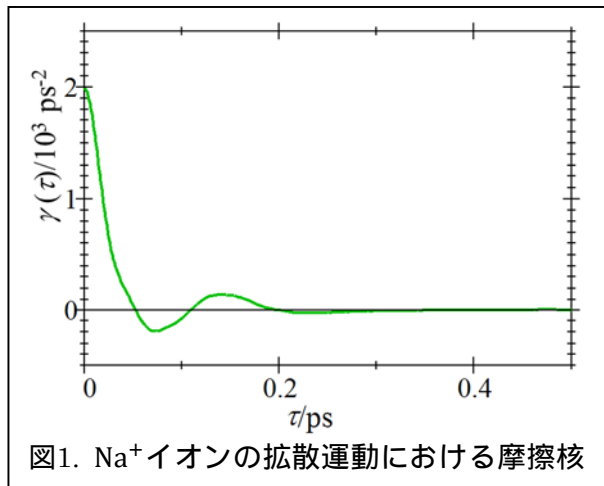
ここで、 $k_m(t-t')$ は[2]の手法で構成される積分核であり、 $\{c_m, \alpha_m\}$ から一意に定まる。式(2)で定義される X_m を用いると、一般化ランジュバン方程式(1)は次のように過去への依存が無い方程式に書きなおせる：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} v_x &= \sum_m X_m \\ \frac{d}{dt} X_m &= i\alpha_m X_m - c_m v_x + b_m \eta(t) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで $\eta(t)$ は白色ノイズである。部分系と環境との動的な相互作用を表す記憶項が無くなった代わりに変数の数が増えた形になっているので、この新しい変数 X_m は、環境中に存在する動的な自由度を実効的に表しているものと考えることができる。膨大な数の粒子から成る系を、まず一般化ランジュバン方程式の形に書いた後に、上記の変数 X_m を用いた形に直すことで、本来の粒子数よりも圧倒的に少ない数の変数 X_m で系の運動を実効的に記述することが可能である。

【結果】水溶液中における Na^+ イオンの運動を解析対象とし、1 atm, 300 Kの条件下で10個の異なる初期条件に対し、それぞれ1 nsの分子動力学シミュレーションを行った。得られたデータの統計的解析によって摩擦核を計算した。得られた Na^+ イオンの摩擦核を図1に示す。多指数関数による回帰を行った結果、この摩擦核は3個の指数関数で十分に表現できることが分かった（決定係数 $R = 0.9992$ ）。このことは、水溶液中の Na^+ イオンの拡散運動が、3個の環境モードとの相互作用を考慮すれば十分に記述できることを示唆している。

運動方程式(3)が実際に Na^+ イオンの拡散運動の良い記述になっていることを確かめるために、式(3)から理論的に計算される時間相関関数 $\langle v_x(0)v_x(\tau) \rangle$ 、 $\langle X_m(0)v_x(\tau) \rangle$ 、 $\langle X_m(0)X_{m'}(\tau) \rangle$ と、シミュレーションから得られた時系列 $v_x(t)$ と式(2)を用いて同じものを計算した結果を比較した。結果の一部を図2に示す。良い一致が得られたことから、確かに運動方程式(3)はこの系の良い記述となっていることが分かる。



[1] Mori, *Progr. Theor. Phys.*, **33**, 423 (1965); Kubo, *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 255 (1966); Zwanzig, "Nonequilibrium Statistical Mechanics"

[2] Kawai, *J. Chem. Phys.*, **143**, 094101 (2015)

分子性液体中における拡散律速反応

(京大院工*, 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット**)

○笠原 健人*, 佐藤 啓文*,**

A theory of diffusion controlled reactions in polyatomic molecule system

(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University*,
ESICB, Kyoto University**)

○ Kento Kasahara*, Hirofumi Sato*,**

【緒言】拡散律速反応は、反応の活性化エネルギーが小さく、反応分子同士が接近する拡散過程により速度定数が決まる反応である。拡散律速反応の代表例として蛍光消光反応があり、これまでこの反応ダイナミクスに対して、反応過程を記述する境界条件を課した Smoluchowski 方程式や Fokker-Planck-Kramers 方程式による取り扱いが提案されている [1]。しかし、これら従来の理論は、分子を球で近似した単純液体にのみ展開されてきたために、反応分子の形状、ポテンシャル等の分子の個性が反応ダイナミクスへ及ぼす効果についての知見は未だ乏しい。分子動力学 (MD) 法に基づく反応ダイナミクスのシミュレーション方法 [2] が提案されており、原理的には分子性液体に適用することが可能であるが、通常の平衡 MD に比べて、統計収束した結果を得るために必要な計算コストは大きい。また、実験系では励起分子、消光分子ともに低濃度であることも、MD 法による取り扱いを困難にさせている。このような状況から、統計サンプリングを必要としない理論的なアプローチが必要である。本研究では、液体の積分方程式理論と Zwanzig-Mori の射影演算子法に基づき、分子性液体中における拡散律速反応ダイナミクス理論の枠組みの構築を行った。また、本理論を二原子分子からなる液体系に適用し、MD 法で得られた結果と比較することで理論の妥当性の検証を行った。

【理論】励起した分子 $A(A^*)$ の消光剤 B による失活反応 $A^* + B \rightarrow A + B$ を考える際、重要となるのは A^* 分子周囲の B 分子の運動である。そこで、 A^* 分子を座標原点に固定し、 A^* が作り出す外場の下での溶媒に囲まれた B 分子 1 つの運動を記述する方程式を Zwanzig-Mori の射影演算子法により導出する。 B 分子を構成する原子 λ の一分子密度場

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A\lambda}(t)), \quad (1)$$

の組を運動変数として採用する。 $\mathbf{r}_{A\lambda}(t)$ は A^* から眺めた λ 原子の位置ベクトルである。内積を $(X, Y) \equiv V \langle XY \rangle$ (V は系の体積, $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均) と定義する。射影演算子法により、次式に示す密度場に対する一般化 Langevin 方程式が得られる。

$$\frac{d}{dt} \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = - \sum_\mu \int d\mathbf{r}' \int d\tau K_{\lambda\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) \rho_\mu(\mathbf{r}', t - \tau) + R_\lambda(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

$R_\lambda(\mathbf{r}, t)$ は揺動力、 $K_{\lambda\mu}(\mathbf{r}, t)$ は記憶関数

$$K_{\lambda\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \sum_\nu \int d\mathbf{r}'' (\dot{\rho}_\lambda(\mathbf{r}), \exp[iQLt] \dot{\rho}_\nu(\mathbf{r}'')) (\rho_\nu(\mathbf{r}''), \rho_\mu(\mathbf{r}'))^{-1}, \quad (3)$$

である。また、 $i\mathcal{L}$ は系の Liouville 演算子、 \mathcal{P} は $\{\rho_\lambda(\mathbf{r})\}$ で張られる部分空間に運動変数を射影する演算子、 $\mathcal{Q} = \hat{1} - \mathcal{P}$ である。式 (3) より、記憶関数に含まれる二つの相関関数を求めることにより、密度場に対する運動方程式を得ることが出来る。 $(\dot{\rho}_\lambda(\mathbf{r}), \exp[i\mathcal{Q}\mathcal{L}t]\dot{\rho}_\mu(\mathbf{r}'))$ については、分子の回転運動が分子を構成する原子の並進運動によって表現でき、速度場が overdamped Langevin 方程式に従うと仮定する [3]。 $(\rho_\nu(\mathbf{r}''), \rho_\mu(\mathbf{r}'))^{-1}$ については uu-3D-RISM 方程式と HNC 方程式の汎関数微分 [4, 5] によって得られる近似的な表式を用いる。これらの手続きを経て以下に示す分子性液体における Smoluchowski 方程式が得られる。

$$\frac{d}{dt}\rho_\lambda(\mathbf{r}, t) = -D_B \nabla \cdot \left[\sum_\mu \int d\mathbf{r}' g_\lambda(\mathbf{r}) \nabla \omega_{\lambda\mu}^{-1}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_\mu(\mathbf{r}', t) - h_\lambda(\mathbf{r}) \nabla \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{k_B T} \nabla U_\lambda(\mathbf{r}) \rho_\lambda(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (4)$$

D_B は B 分子の拡散係数、 $g_\lambda(\mathbf{r})$ は空間分布関数、 $U_\lambda(\mathbf{r})$ は平均力ポテンシャルである。 $\omega_{\lambda\mu}(r)$ は分子内相関関数であり、B 分子の形状を記述する。単純液体の場合、この方程式は従来の Smoluchowski 方程式に一致する。

式 (4) に反応を記述する境界条件を課すことで、拡散律速反応の記述を行うことが出来る。本研究では、次式に示す完全吸収型境界条件を用いた。

$$\rho_\lambda(\mathbf{R}, t) = 0 \quad \text{for } \mathbf{R} \in \{S_{\alpha\lambda}\}_{\alpha \in A^*}. \quad (5)$$

$S_{\alpha\lambda}$ は α 原子を中心とする反応球面であり、球面半径を Lennard-Jones ポテンシャルの σ パラメータから Lorentz-Berthelot 則を用いて決定した。

【計算条件】本理論を液体 N_2 (177 K, $1.8663 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$) に適用した。この系では、A, B ともに N_2 分子とした。初期分布を $\rho_B(\mathbf{r}, t=0)/\rho_B = g_B(\mathbf{r})$ とし、 $g_B(\mathbf{r})$ を uu-3D-RISM 方程式により計算した。A, B の拡散係数として、MD 法により求めた $3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を使い、A, B の拡散係数の和を相対拡散係数として、式 (4) に代入した。また、同じ条件で MD 法でも Dong-Baros-Andre (DBA) モデル [2] を用いて拡散律速反応のシミュレーションを行った。MD 計算では、系中の N_2 分子の数を 256 個とし、反応開始時 ($t = 0$) では A, B 分子の数をそれぞれ 240, 16 個とした。

【結果と考察】

B 分子の分布の時間変化を Fig. 1 に示す。短時間領域では主に A^* 分子に最近接 (1st peak) の B 分子の存在確率が減少しており、時間が経つにつれて、徐々に遠距離での存在確率が減少していることが分かる。本理論と MD 法の結果を比較すると、2.0 ps 以下では 1st peak の高さに差異が顕著に現れている。しかし、5.0 ps 以上では、両者は概ね良く一致しており、本理論は長時間領域において適切な記述ができていると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Ibuki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 134506 (2006).
- [2] W. Dong *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4693 (1989).
- [3] F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4619 (1992).
- [4] Y. Kiyota *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 3803 (2011).
- [5] T. Yamaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **123**, 34504 (2005).

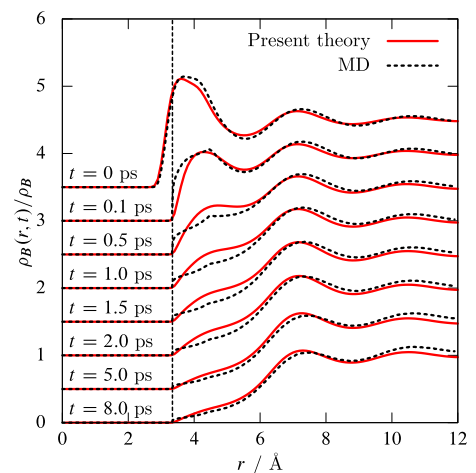


Fig. 1: 液体 N_2 における消光剤分子 B の分布の時間変化。

2B14 核量子性を取り入れた量子分子動力学法の構築と水素分子性量子凝縮体への分子科学的アプローチ

(京大院理, JST さきがけ) 金賢得

Developments of Quantum Molecular Dynamics Simulation with Nuclear Quantum Effects and Its Application to Hydrogen Condensed Phases
(Kyoto University, PRESTO) Kim Hyeon-Deuk

【はじめに】

水素は全宇宙で最も豊富に存在する元素であり、総数比は全原子の90%以上、総重量比でも約70%を占めるとされる。しかし原子番号1の水素は、最小かつ最軽量の核という特異な性質によって、プロトン単体から凝縮相に至るまで様々な局面で強い核量子性を示し、構造やダイナミクス、そして輸送係数に至るまで決定的な影響を与え、相図全体を大きく変化させる。実際、これまで Centroid 分子動力学法や Ring-Polymer 分子動力学法など経路積分に基づく半量子分子動力学法で、水素核のゼロ点振動や非局在化といった核量子性を取り入れながら、液体水や液体水素の非自明な物性を再現する試みが長く続けられてきた。発表者も、O-H 振動や bending など分子内自由度を含んだ水の代表的モデルポテンシャル Flexible SPC をベースにして、水分子内の各水素核を質点ではなくガウス型波束として導入し、その運動方程式を導出することで、核量子効果を取り入れた水の半量子分子動力学法を開発した。[1,2] これは核波束の実時間半量子分子動力学法を分子凝縮相で実現した初めての例である。

しかし上記すべての半量子分子動力学法において、フェルミオンである電子は動力的扱いの対象外となってきた。分子凝縮相において、核だけでなく電子まで量子動的に扱う試みはこれまで成功していない。例えば、Centroid 分子動力学法や Ring-Polymer 分子動力学法では、液体水素を記述するため球対称な Silver-Goldman(SG)モデルポテンシャルをベースに、その上に核量子性を経路積分法によって導入している。SG ポテンシャルは多くのモデルパラメータを含む一方で、適用できる凝縮相は限定される。また、球対称ポテンシャルであるため、分子内振動や分子配向が議論できない。一方で、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学法によって逐次計算したポテンシャル上に、同じく経路積分法によって水素核量子性を導入する方法では、長距離分散力を取り入れることができないという局所密度汎関数の持つ固有の欠点から、分子間距離の短い超高圧固体水素系に適用が限られている。両者の方法がともに採用している経路積分法は、核を古典 polymer で表現することで核量子性を取り入れているが、この古典 polymer の性質を規定するために、導出過程で平衡状態の分配関数を仮定する。これにより、両者の手法は適用が平衡状態のみに限られ、計算可能なのは平衡状態下のアンサンブル平均のみである。

【量子分子動力学法の特徴】

発表者は最近、核だけでなく電子も同時にガウス波束化することで、より普遍性の高い量子分子動力学法と呼べる手法を開発した。[3,4] そのためにまず、水素分子の二量体を4つ

の核波束と4つの電子波束からなる波動関数によって表現し、水素の分子間・分子内相互作用ポテンシャルの期待値を波動関数から直接陽に導出した。本手法では、スピン自由度を含めてフェルミオンとして電子波束を扱うことでパウリの排他エネルギーを取り入れており、これによってモデルポテンシャルや経験的パラメータの事前導入が一切不要となった。本手法で導出された水素分子間相互作用ポテンシャルの期待値は、Lennard-Jonesポテンシャルに特徴的な長距離分散力をしっかりと表現できており、孤立分子から高圧固体に至るまで幅広い水素分子凝縮相への適用が可能である。他にも本手法は次のような特徴を持つ。①アンサンブル平均だけではない水素核の微視的ダイナミクスが実時間で直接追える。②分子内自由度を持った非球形の水素分子を扱っており、分子配向や libration, 分子内 H-H 振動を様々な凝縮相で記述できる。③核量子効果が非摂動的に取り入れられており、強い核量子性に対応できる。④水素核の時間発展が運動方程式の形で書かれているため、他手法に比べ計算コストが格段に抑えられ、かつ従来の古典的分子動力学法の計算テクニック（熱浴法・並列化・サンプリング法・境界条件など）の多くを適用できる。⑤相転移・クラスター成長・エネルギー移動や分子流のある系など多彩な非平衡系にも適用できる。

【結果】

実際に開発した量子分子動力学法を用いて、液体水素の動径分布関数・拡散係数・粘性係数を、その異常な温度依存性・システムサイズ依存性まで含めて再現することに成功し[4]、液体水素の新たな分子ダイナミクス描像を提起した。[5] 凝固点温度以下では、安定的な六方最密構造を持つ固体水素を実現し、圧力に敏感とされる固体水素内のフォノン振動数 40cm^{-1} や、固液相転移による HH 振動数の数 cm^{-1} オーダーの微小飛びまでを再現することに成功した。これにより、飽和蒸気圧下の固体水素の分子性固体としての特性提唱を初めて行った。[6] 最近では、冷却実験で未だに捉えられておらず未知の量子凝縮相とされる過冷却状態を computational に達成し、準安定状態にある水素凝縮相の実験的モニタリングを先導する先駆的结果を得ている。[7]

本受賞講演では、発表者が開発してきた量子分子動力学法の基本原理や特徴、そして主な結果をダイジェストで紹介し、今後の発展性についても言及する。

【参考文献】

- [1] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *J. Chem. Phys.*, **131**, 064501 (2009).
- [2] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *J. Chem. Phys.*, **132**, 164507 (2010).
- [3] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *Chem. Phys. Lett.*, **532**, 124 (2012).
- [4] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *J. Chem. Phys. (Communication)*, **140**, 171101 (2014).
- [5] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *Phys. Rev. B*, **90**, 165132 (2014).
- [6] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *J. Chem. Phys. (Communication)*, **143**, 171102 (2015).
- [7] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication)*, **18**, 2314 (2015).

2B16

ジアリールエテン誘導体の多光子開環反応ダイナミクス： フェムト秒多色励起光で探る高位励起状態の反応性

(阪大 院基礎工¹、大市大 院工²、奈良先端大³)

○五月女 光¹、宇根佳奈子¹、長坂龍洋¹、宮坂 博¹、小島誠也²、河合 壯³

Multiphoton-gated cycloreversion dynamics of diarylethene derivatives: chemical reactivity in higher excited states as investigated by femtosecond multicolor excitation pulses

(Osaka Univ.¹, Osaka City Univ.², Nara. Inst. Sci. Tech.³)

○Hikaru SOTOME¹, Kanako UNE¹, Tatsuhiro NAGASAKA¹, Hiroshi MIYASAKA¹,
Seiya KOBATAKE², Tsuyoshi KAWAI³

【序】ジアリールエテン (DAE) 誘導体は、Fig.1(a)に示すように閉環体と開環体の2種類の異性体間で 6π 電子系を基本とする可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック化合物であり、異性化に伴う分子物性の変化を利用した電導性や光学特性などの光スイッチング系への応用、また分子の構造変化に起因した巨視的な結晶形状の変化等の光メカニカル材料としても注目を集めている [1]。我々はこれまでに超短パルスレーザー励起の過渡吸収分光を用い、種々の DAE 誘導体の光反応ダイナミクスを測定し、一般的に DAE 誘導体では逐次2光子吸収で生成した高位励起状態において高効率な開環反応を示すこと、しかし2光子のエネルギーレベルと同程度の1光子励起ではこのような高効率開環反応は進行しないことを明らかにしてきた [2]。10~20原子以上からなる分子系では、一般的には、高位電子励起状態が生成しても内部変換により低励起状態に迅速に緩和するので、励起状態準位に依存した特異的応答を誘起することは困難であった。このような反応は光読み出しと光消去を両立する分子光メモリー等の応用的観点のみならず、電子励起分子の高次利用に対する基礎的課題としても興味深い。本研究ではこの1光子禁制の高位励起状態に特有の開環反応のダイナミクスを解明するために、2波長のフェムト秒レーザーを励起光として電子状態選択的に高位励起状態への遷移を誘起し、開環反応量とダイナミクスを測定した。

【実験】1光子開環反応収率の異なる3種類の DAE 誘導体について、高位励起状態より起こる開環反応の反応量を見積もるため、2つの励起光 pump1, pump2 間の時間差 Δt を掃引し、反応が十分に終了した 400 ps 後に観測光で閉環体のブリーチング信号を検出 (Fig. 1(b)) するとともに、pump1 と pump2 間の時間差 Δt を一定に保ち、pump1 と probe との遅延時間を掃引 (Fig. 1(c)) し高位励起状態における反応ダイナミクスを測定した。Ti:Sapphire レーザー励起パラメトリック増幅器の出力 (100 fs) を、pump1, pump2 として、それぞれ S_1 - S_0 遷移, S_n - S_1 遷移に共鳴する波長に調整した。

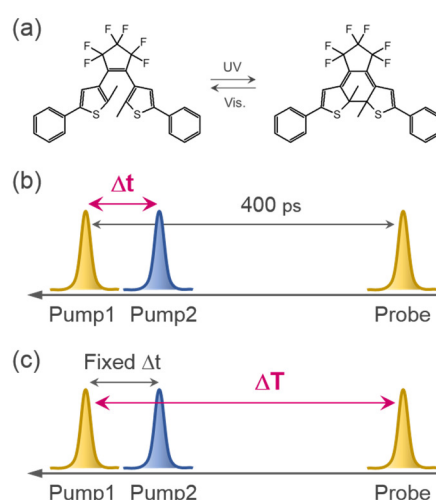


Fig. 1. (a) Photochromic reaction of a diarylethene derivative. (b) Pulse sequence of the reaction amount measurement using double excitation pulses. (c) Pulse sequence of pump-repump-probe measurement.

【結果と考察】 Fig. 2(a, b)に2つの励起光パルスの時間差に対する開環反応量を示す。縦軸の $\Delta\Delta\text{Abs}$ は pump1, pump2 の両方が照射されたときの閉環体のブリーチ信号であり、負に大きいほど反応量が多いことを示す。可視1光子開環反応率が1%と小さいPT系では、pump2(830 nm)照射直後に負の値を示した。これは pump2 照射により反応量が増えていることを示す。この信号はその後12 psの S_1 状態の寿命で減衰することから、高効率な開環反応が S_1 状態から生成した高位励起状態で進行することを示す。一方、1光子反応率が30%と大きい誘導体BTでは、励起直後にPTの場合とは逆に正の信号が現れた。この信号は2つの励起光間の時間差が開くにつれて減衰していく様子が確認できる。この時間発展は<100 fs, 2 ps, 25 psの時定数の3成分で再現できた。これらの時定数はそれぞれ、励起直後に生成する1B状態から対称性の異なる2A状態への内部転換、振動励起状態にある2A状態の振動緩和、2A状態の寿命の時定数に対応すると考えられる。この結果は、BTの場合 pump2 照射により高位励起状態へ再励起すると、反応率は S_1 状態よりむしろ落ちることを意味している。誘導体DTAについても同様の測定から、PTのように1光子反応率が低く、多光子反応率が高いことが分かった。これらの結果および既に報告したピコ秒レーザーの結果を併せると、1光子反応率が低い誘導体は多光子反応率が高く、逆に1光子反応率が高い誘導体は多光子反応率が低いという負の相関があることが分かった。

次にこの高位励起状態における開環反応の時間スケールを見積もるため、pump2照射後のダイナミクスを測定した。Fig. 2(c)に pump1 と probe の遅延時間を掃引し測定したPTの過渡吸光度の時間変化を示す。どの Δt に対しても、400 fsの時定数の高速な減衰と12 psの減衰の2成分が観測された。このうち12 psの成分は pump2 照射直後の S_1 状態ポピュレーションが異なるためにみえる減衰であるが、400 fsの減衰の振幅は Δt が増加するにつれて小さくなっていくことから、この高速な減衰は S_1 状態を経由して生成する高位励起状態の減衰であると考えられる。講演では、この他の系の結果についても、併せて議論を行う。

【参考文献】 [1] M. Irie, et al., *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174. [2] M. Murakami, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14764; 石橋、宮坂, *光化学*, **2014**, 43, 122

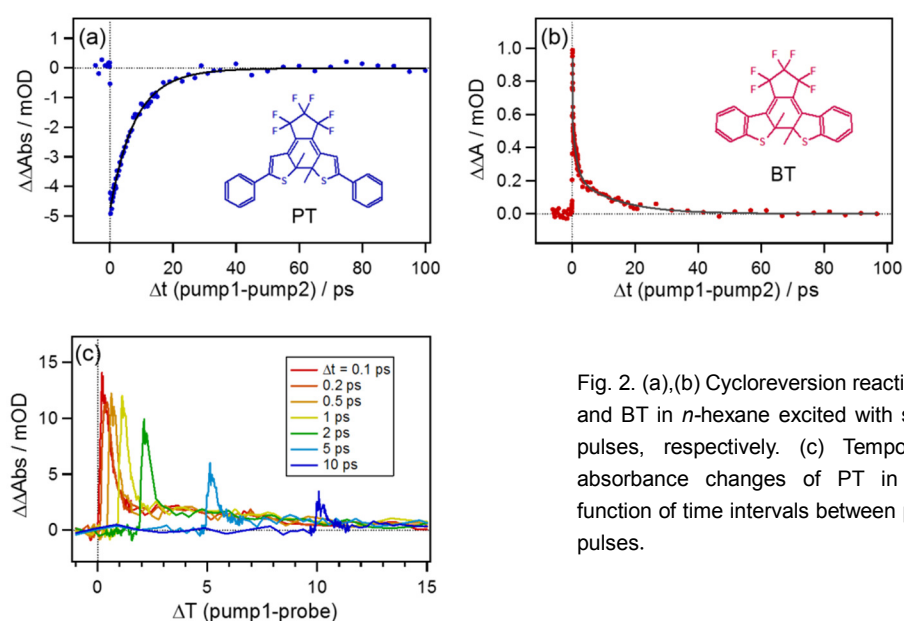


Fig. 2. (a),(b) Cycloreversion reaction amounts of PT and BT in *n*-hexane excited with sequential double pulses, respectively. (c) Temporal evolution of absorbance changes of PT in *n*-hexane as a function of time intervals between pump1 and probe pulses.

フェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体の 高速逆フォトクロミズム

(青学大理工) ○阿部二郎、武藤克也、小林洋一

Negative Photochromism of Phenoxy-Imidazolyl Radical Complexes

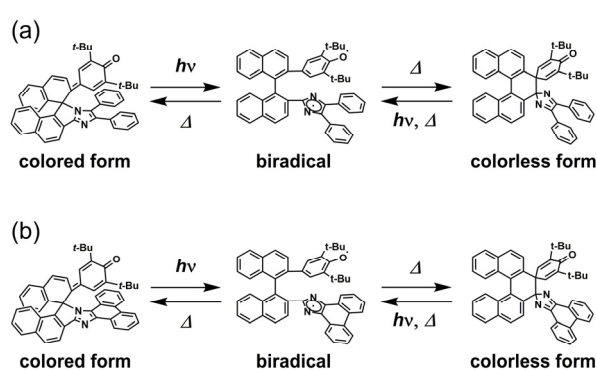
(Aoyama Gakuin Univ.) ○Jiro Abe, Katsuya Mutoh, Yoichi Kobayashi

【序】逆フォトクロミズムは、通常のフォトクロミズムとは異なり、光照射後に生成する過渡種の吸収スペクトルが、安定種の吸収スペクトルと比べて短波長シフトする現象である。通常のフォトクロミック分子では光照射により生成した着色体が励起光を吸収するため、フォトクロミック反応は物質表面近傍でのみしか起きない。一方、逆フォトクロミック分子では、可視光照射

で生成した無色体は励起光を吸収しないため、物質内部までフォトクロミック反応を起こすことができる。さらに、逆フォトクロミック分子は、可視光照射により物質の性質を可逆的にスイッチできるという利点がある。これまでに数例の逆フォトクロミック分子が報告されているが、いずれの分子でも過渡種である無色体から安定種である着色体への熱戻り反応は遅く、数分から数日を要していた。われわれは、無色体の半減期が室温で2分程度のビナフチル架橋型イミダゾール二量体を報告しているが[1,2]、今回は無色の過渡種から数秒で安定着色体に戻る高速逆フォトクロミック分子 **BN-PIC** (Scheme 1) について報告する[3]。フェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体 (**PIC**) は紫外光照射によりフェノキシラジカルとイミダゾリルラジカルを生成し、熱的に元の状態に戻るラジカル解離型フォトクロミック化合物である[4]。この化合物は開環体由来する発色状態の半減期をナノ秒から秒オーダーまで自由に調節でき、耐久性も高いことから、産業応用に向けた新規材料として注目される。**BN-PIC** は **PIC** を 1,1'-ビナフチルの 2 位と 2' 位にジフェニルイミダゾリルラジカルとフェノキシラジカルを導入した分子である。

【結果・考察】**BN-PIC1** およびイミダゾリルラジカル部位にフェナントレン部位を導入した **BN-PIC2** はともに前駆体の酸化反応により特異な構造を有する着色体として得られ、それらの分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかになった。これらの化合物の溶液は黄色を呈するが、可視光照射により可逆的に無色に変化する。**BN-PIC1** の無色体は室温で安定であることから単結晶が得られ、その分子構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにな

Scheme 1 Photochromic reaction of (a) **BN-PIC1** and (b) **BN-PIC2**



った。それぞれの分子の着色体は 400~500 nm の波長領域に強い吸収帯を示し、無色体は 350 nm 付近の吸収極大を持つ (Figure 1)。また、無色体から着色体への熱戻り反応は一次反応に従い、無色体の半減期は **BN-PIC1** で 10.9 分 (40 °C) であったが、**BN-PIC2** で 1.9 秒 (25 °C) と大幅に高速化した。

また、着色体および無色体のナノ秒レーザーフォトリシス測定により、可視光あるいは紫外光照射により数百秒の半減期を有するビラジカルが過渡種として生成することがわかった。通常の逆フォトクロミック分子では、着色安定種と無色過渡種の二つの構造異性体が存在し、それらの二つの状態を光反応と熱反応により可逆的に異性化することで逆フォトクロミズムを示すが、**BN-PIC** は全く異なる反応機構により逆フォトクロミズムを示すことが明らかになった。すなわち、着色安定種に可視光を照射することで生成する短寿命ビラジカルは、速度論的支配反応により無色体を生成し、無色体は熱力学的支配反応により最も安定な着色体に異性化する、という 3 状態が関わる逆フォトクロミズムであることがわかった。

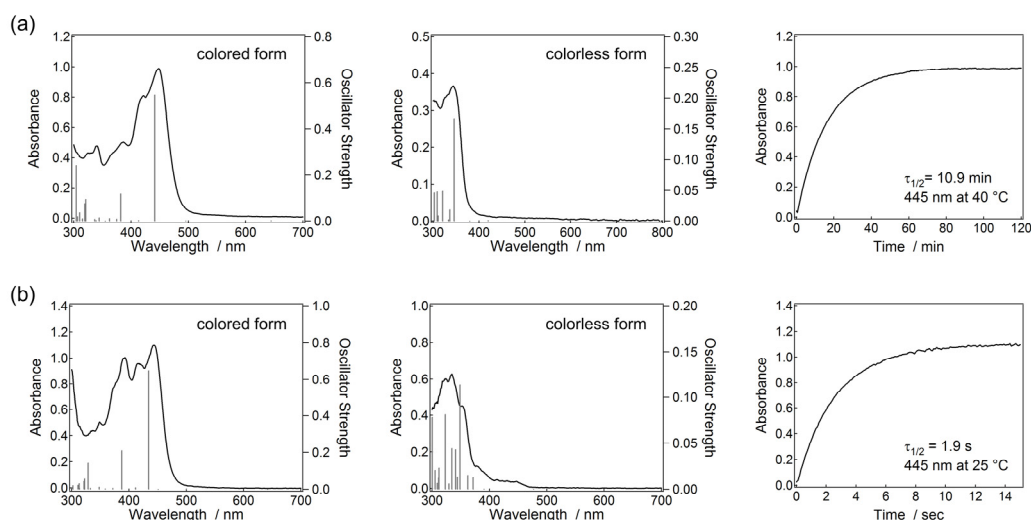


Figure 1 (a) UV-visible absorption spectra of the colored form (left), the colorless form (center), and the time profile of the absorbance changes at 445 nm of the solution of the colorless form obtained by visible light irradiation (right) of **BN-PIC1** in degassed benzene (3.2×10^{-5} M), and (b) those of **BN-PIC2** in degassed benzene (3.0×10^{-5} M). The measurements of the time profiles were carried out at 40 °C for **BN-PIC1** and at 25 °C for **BN-PIC2**. The calculated absorption spectra (DFT MPW1PW91/6-31+G(d,p)//M052X/6-31G(d,p)) are shown by the perpendicular lines.

【参考文献】

- [1] H. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3164.
- [2] T. Yamaguchi, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 134.
- [3] T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 906.
- [4] H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.

First Observation of Electron Transfer Mediated Decay (ETMD) in Aqueous Solutions - A Novel Probe of Ion Pairing

(¹Helmholtz-Zentrum Berlin, ²Freie Univ. Berlin, ³Univ. Heidelberg, ⁴Univ. of Chemistry and Technology Prague)

Isaak Unger¹, Robert Seidel¹, ○Stephan Thürmer¹, Emad F. Aziz^{1,2}, Lorenz S. Cederbaum³, Eva Muchová⁴, Petr Slavíček⁴, Bernd Winter¹, Nikolai V. Kryzhevoi³

Electronic (non-radiative) relaxation processes following photoionization, most prominently Auger-electron decay, have been widely used to probe chemical composition, electronic structure, and correlation in the valence-electron region. For several years experimental and theoretical works have demonstrated that also non-local electronic relaxation processes occur, and efficiently compete with the local Auger decay. Utilizing non-local processes as a spectroscopic tool promises to provide additional important insight on the local chemical environment, since nearby atomic / molecular units are actively involved in the decay through electron and energy transfers.

In the present study we address a largely unexplored non-local electronic relaxation process involving up to three units, Electron transfer mediated decay (ETMD)[1]. Here, the first step is the refilling of a created vacancy by an electron from a *neighboring* atomic or molecular monomer. The subsequent energy released is used to ionize either the same electron-donating monomer (ETMD(2) process) or yet a third monomer in the vicinity (ETMD(3) process). This is illustrated in Figure 1. ETMD is a sensitive probe of the environment due to its active involvement through electron and energy transfer steps. ETMD has been predicted theoretically to occur in various environments, and is regarded as a rather general phenomenon. So far, valence-ionized rare-gas clusters were the only systems where ETMD was observed experimentally [2]. In the current study, we report the first experimental observation of ETMD in the liquid phase. Furthermore, this marks the first unequivocal observation of ETMD following core ionization based on experiment.

We chose LiCl aqueous solution because the ionized Li²⁺ (aq) cannot provide an electron to refill the 1s core hole, and ETMD is the only possible (non-radiative) decay. Photoelectron (PE) spectroscopic experiments were conducted at the U41-PGM beamline of BESSY II. PE spectra from 3 and 4.5 M LiCl aq. solution were measured from a 15- μ m liquid-jet. Solutions were prepared by dissolving commercial LiCl salt in de-ionized water. A further description can be found in [3].

The experimental results are interpreted with the help of classical molecular dynamics and high-level ab initio calculations. We simulated ETMD spectra for three cluster models, representative of the different ion pairing situations occurring in aqueous solutions: contact (CP), solvent-shared (SShP) and solvent-separated (SSP) ion

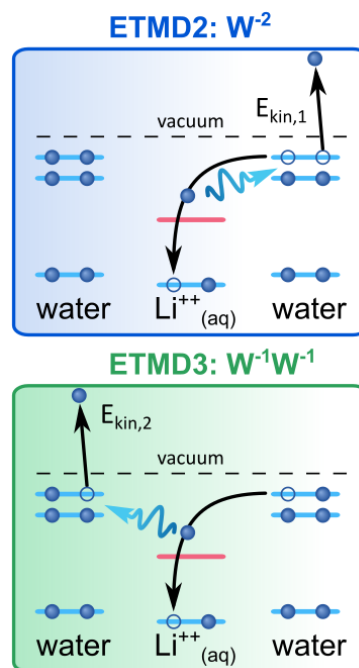


Fig.1: Sketch of ETMD(2) and ETMD(3) processes occurring in LiCl aq. solution. Starting point is the 1s core-level ionization of Li+(aq) forming Li²⁺(aq).

pairs. By considering various solvation structures we show that both water molecules and Cl anions can participate in ETMD, with each process having its characteristic spectral fingerprint. For comparison with experiment, each spectral line has been Gaussian-broadened.

The ETMD spectrum from 3 LiCl aq. solution, which is a result of subtracting a neat water spectrum, is shown in Figure 2. The spectra are photon-energy independent which shows that the signal indeed arises from electronic decay. Only a very small concentration dependence of the spectra between 3-4.5 M was found, which leads us to conclude that the hydration structure and ion pairing are similar in this range. We observe a broad structure in the 20-40 eV energy range, with a dominant peak at 31.5 eV. This peak is attributed to the ETMD(3)W,W processes producing two outer-valence ionized water molecules H_2O^+ . Analysis of the radial distribution function for $\text{Li}^+\text{-Cl}^-$ and $\text{Li}^+\text{-O}$ reveals that a solvent-shared arrangement prevails in the concentration range studied here. Thus, the calculated data of the SShP model is expected to fit best to the experimental spectrum, which is indeed the case.

Decomposition of different spectral contributions reveals that only a small fraction of the created water cations is found to be in the cationic ground state (1b1 electron removed). According to our calculations, the main peak mostly comprises the ETMD(3)3a1,3a1 states where two 3a1 vacancies on two different water molecules are produced. The high probability of the 3a1 electrons to participate in ETMD results from favorable orientations of the water monomers in the first solvation shell of Li^+ . Their oxygen atoms point toward the cation which maximizes the overlap of the 3a1 orbitals with the 1s orbital of Li^+ . ETMD(2)W processes mainly contribute to the 20-25 eV region, also mostly involving water 3a1 electrons. The difference in intensity for these two channels arises because the total ETMD(2)W efficiency is approximately proportional to the number of water monomers in the first solvation shell, whereas the total ETMD(3)W,W efficiency correlates with a much larger number of water pairs.

Our theoretical computations have reveal that ETMD spectra are sensitive to the structure of the first solvation shell around the initially ionized lithium ion, reflecting orientations of solvent water molecules, ion-water distances, and ion pairing. Different features are clearly visible in the theoretical ETMD spectra obtained for different cluster models which are representative of the distinctive ion pairing situations. This study on $\text{Li}^+(\text{aq})$ is a first step into a new research field, and the unequivocal demonstration of ETMD in more complex systems is experimentally challenging. Further experiments and theoretical calculations are needed to firmly establish ETMD spectroscopy.

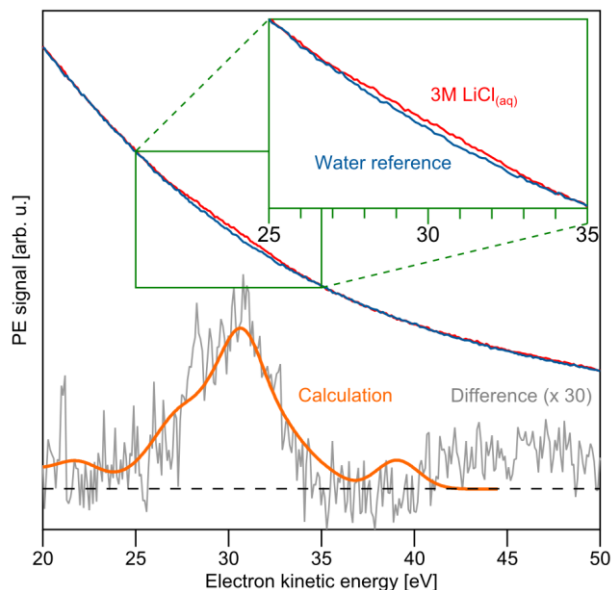


Fig.2: Experimental ETMD spectrum of 3.0M LiCl aq. solution (in red). The reference spectrum of neat water (in blue) is subtracted, yielding the difference spectrum (pure ETMD contribution) in grey. The calculated spectrum of the SShP cluster model is overlaid in orange.