

氏 名	吉川 武宏
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)
学位記号番号	博理工甲第 941 号
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Quantum Mechanical Approach for Understanding Reaction Mechanisms of Complicated Systems (複雑系の反応機構を理解するための量子力学的アプローチ)
論文審査委員	委員長 教授 高柳 敏幸 委員 教授 二又 政之 委員 連携教授 金 有洙 委員 准教授 本間 俊司

論文の内容の要旨

Although it has been generally accepted that nuclear quantum effects, including tunneling and vibrational quantization, are playing very important roles in light particle transfer reactions, their role has not yet been fully understood in complicated chemical systems. This is simply because it is very difficult to solve quantum mechanical equations of motions expect for simple chemical systems. In this work, in order to understand nuclear quantum effects from the theoretical side, we apply path-integral based computational methods, which can be applied to complicated systems. In particular, we would like to demonstrate that various isotope effects seen in many chemical dynamical systems cannot be understood without consideration of nuclear quantum effects.

Double proton transfer for porphycene and isotopic variants

Full-dimensional Path-integral molecular dynamics (PIMD) simulations have been performed for understanding the double proton transfer tautomerization mechanism of the inner two protons in porphycene and its isotopic-substituted molecules. In order to reduce computational costs, the semi-empirical PM6 method combined with specific reaction parameterization has been employed. The obtained results show that double proton transfer of the unsubstituted porphycene at $T = 300$ K mainly occurs via a so-called concerted mechanism through the D_{2h} second-order saddle point. In addition, we found that both isotopic substitution and temperature significantly affect the double proton transfer mechanism. For example, the contribution of the stepwise mechanism increases with a temperature increase. We have also carried out hypothetical simulations with the porphycene configurations being completely planar. It has been found that out-of-plane vibrational motions significantly decrease the contribution of the stepwise proton transfer mechanism.

Diffusion of hydrogen/tritium in Fe (bcc) lattice

The diffusion coefficients of hydrogen (H) and tritium (T) in α -Fe have been computed using two approximate quantum dynamical techniques, *i.e.* centroid molecular dynamics (CMD) and ring polymer molecular dynamics

(RPMD), in the temperature range of $T = 100$ - 1000 K using the embedded-atom-method (EAM) potential. It has been found that the RPMD and CMD methods give very similar results. From a further analysis based on quantum transition state theory (centroid density QTST) combined with path integral molecular dynamics (PIMD), it has been clear that there is a crossover between thermal and quantum mechanisms at about $T = 500$ K and 300 K for H and T diffusions, respectively. The importance of nuclear quantum effects at low temperatures has been illustrated in terms of the effective free energy surface map.

Nonadiabatic relaxation dynamics of excited hydrated electron cluster

We have applied a recently-developed hybrid quantum ring-polymer molecular dynamics (RPMD) method to nonadiabatic $p \rightarrow s$ relaxation dynamics in water anion clusters in order to understand the isotope effects observed in previous experiments. The average relaxation times for $(\text{H}_2\text{O})_{50}^-$ and $(\text{D}_2\text{O})_{50}^-$ were calculated to be 120 and 207 fs, respectively, and are comparable to experimental results. Therefore, we conclude that nuclear quantum effects are playing an essential role in the structural rearrangement dynamics of water anion clusters. The detailed nonadiabatic relaxation mechanisms are also discussed.

論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、各委員が当該論文を査読した後、発表会を平成 25 年 2 月 4 日（火）に公開で開催した。発表会においては、研究成果の発表、および学位論文の内容についての質疑応答が行われた。以下に、本学位論文の要旨を示す。

水素原子は、宇宙の構成物質の中で最も存在量が多く、当然ながら水素原子が関わる化学反応は、我々の身近なところで数多く起きている。したがって化学反応の本質を理解することは、水素原子やプロトンの運動を理解することに他ならない。水素原子やプロトンは質量が極めて軽いため、量子力学的な取り扱いをしなければ、その運動の本質を理解することができない。原理的には、量子力学の基礎方程式を解けば、水素原子の運動は完全に理解できるが、このような方法は、多くの原子から構成される複雑な化学反応には適用不可能である。そのため、一般的な化学反応における核の量子効果については十分理解されているとは言い難いのが現状である。本研究では、経路積分法をベースにしたいくつかの方法論を比較的複雑な分子系に適用し、化学反応における核の量子効果の重要性について理論的な立場から議論している。その結果、水素原子やプロトンが関わる化学反応で、核の量子性が重要であることを見出しただけでなく、化学反応の同位体効果を理解するためにも、量子効果を取り入れることが不可欠であることを見出した。

提出された学位論文は、全部で 6 章から構成されている。

第 1 章では、序論が述べられている。具体的には、化学反応等の動的な化学過程を理解する上で、核の量子効果がどのように測定される物理量に関わっているかを、簡単なモデルや過去の研究例を用いて説明している。

第 2 章では、まず、本研究で用いる方法論の基礎理論となっている経路積分法について記述されている。次に、多原子分子系に対して適用可能な、具体的な計算方法、すなわち、経路積分分子動力学法、リングポリマー分子動力学法、およびセントロイド分子動力学法について理論的な背景、基礎方程式について記述している。経路積分分子動力学法は、一定温度での核の量子効果を含んだ熱平衡構造を得ることができるが、実時間のダイナミクスを取り扱うことができない。一方、リングポリマー分子動力学法はセントロイド分子動力学法では、量子的な位相は無視しているものの、実時間の量子動力学計算を行うことができる。いずれの方法もファインマンの経路積分理論に基づいており、一個の核はビーズと呼ばれる複数の古典疑似粒子により表現されている。リングポリマー分子動力学法では全ビーズがニュートン運動するのに対し、セントロイド分子動力学法はビーズの重心であるセントロイドだけがニュートン運動する点で異なる。これらの手法が (1) ポルフィセンの分子内二重プロトン移動機構、(2) Fe 格子中の水素及びトリチウム原子拡散機構、(3) 電子励起された水和電子クラスターの非断熱緩和ダイナミクス過程、に対して適用されている。

第 3 章では、ポルフィセンの分子内二重プロトン移動機構に関わる研究結果について記述されている。ポルフィセンは、ポルフィリンの異性体であり、分子内での 2 個のプロトン移動が可能な分子である。この場合、2 個のプロトンが同時に移動する協奏過程と、プロトンが 1 個ずつ段階的に移動する過程がある。この複雑な分子系に対して、ポテンシャルエネルギー曲面を安価な計算コストで行うために、半経験的分子軌道法を改良した新しい計算法を適用し、核の量子効果と同位体効果を理解するために、経路積分分子動力学計算が行われた。その結果、300 K においては協奏過程が支配的に起こるが、温度が上がると段階過程が起こり易くなることが分かった。古典分子動力学計算も同時に行い、量子論と古典論では全く異なる結果をもたらすことを示した。さらに、重水素置換されたポルフィセンに対する経路積分分子動力学計算結果から、反

応経路は同位体置換にも強く影響を受けることが分かった。これらの結果から、核の量子効果および温度は二重プロトン移動の反応経路を決定する重要な役割を担っていることを明らかにした。

第4章では、鉄中の水素原子およびトリチウム原子の拡散に関する研究結果が記述されている。この系は、ポルフィセンと同様に、水素原子の移動に関する2つの拡散経路がある。鉄中の水素原子およびトリチウム原子の拡散機構における量子効果を理解するために、リングポリマー分子動力学法およびセントロイド分子動力学法が用いられた。この2つの量子動力学計算から得られた水素原子とトリチウム原子の拡散係数は、同様な結果を与えた。実験値との良い一致も見られた。また、拡散係数のアレニウスプロットは、トンネル効果によって低温になるほど直線形からずれ、トリチウム原子の拡散係数は水素原子よりも低い温度で非直線性を示すことが明らかになった。さらに、拡散経路を理解するために、経路積分分子動力学計算も行われている。その結果、温度が低いほど二次の遷移状態を通る拡散が起りやすくなること、水素原子はトリチウム原子よりも広い空間的を經由して拡散していることが分かった。トリチウム原子は実験を行うことが難しく、本研究では理論的な立場から拡散係数を提供することができたと考えられる。

第5章では、余剰電子が水クラスターに束縛された水和電子のモデルについての核量子効果についての研究結果が述べられている。この系では、余剰電子の量子的な非断熱遷移を取り扱う必要があるため、本研究では、新しい計算手法、すなわちリングポリマー分子動力学法と量子波束計算を組み合わせたハイブリッドリングポリマー分子動力学法を新たに開発した。具体的には、水分子の原子核の運動をリングポリマー分子動力学法で取り扱い、余剰電子の運動を量子波束法で記述することで、核の量子性と非断熱性を同時に取り込むことが可能となっている。この新しい計算法を $(\text{H}_2\text{O})_{50}^-$ および $(\text{D}_2\text{O})_{50}^-$ アニオンクラスターに適用し、電子励起状態の緩和時間とその同位体効果について着目した。ハイブリッドリングポリマー分子動力学計算から得られた緩和時間は実験値と非常によく一致した。また、実験で得られた同位体効果もよく再現できることが分かった。一方、古典分子動力学理論では、緩和時間を過大評価してしまうことが見出された。さらに、本研究では非断熱緩和の機構を理解するための新たな解析法も提案している。この新しい解析法を適用した結果、水和電子と水分子がつくる局所的な双極子モーメント場の変化が非断熱緩和に影響を与えることを見出した。以上の結果から、水和電子系における核の量子性の重要性を理論計算から指摘することができた。

第6章では、本研究を総括して、結論を述べている。

以上の研究成果は、原著論文として11報が査読付き国際学術論文誌に掲載されている。また、水和電子に関する研究成果、1報はすでにアクセプトとなっている。したがって、本研究に関わる学術論文は12報あり、そのうち6報は申請者が筆頭著者である。また、水和電子の非断熱遷移に関する Chem. Phys. Lett. に掲載された論文は、Editor's Choice Article に採択されており、ジャーナルの表紙になっている。また国際学会における英語でのポスター講演も3回行っており、特に韓国で開催された国際学会ではポスター賞を獲得している。

以上を総合的に判断して、本審査委員会は本学位論文が博士（理学）の学位授与に値する十分な研究内容を持っていると結論し、「合格」と判定した。