

平成 26 年 4 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22550012

研究課題名(和文)分子多体系における量子移動過程の理論とシミュレーション

研究課題名(英文)Theory and simulation of quantum transfer processes in molecular many-body systems

研究代表者

安藤 耕司(Ando, Koji)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90281641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：溶液、固体結晶、蛋白質など分子が集合した凝縮物質系において、電子移動、励起エネルギー移動、プロトン(陽子)移動などの量子移動諸過程を記述するための基礎理論を開発し、コンピュータ・シミュレーション手法を実装、実行した。応用研究としては、プロトン移動性分子結晶における協同的誘電相転移の量子モンテカルロシミュレーション、水中の水素結合組み換えダイナミクスの量子波束シミュレーション、蛋白質中の長距離電子移動の経路解析、化学結合の電子波束シミュレーションなどにおいて一定の成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Basic theory and computer simulation method for describing quantum transfer processes such as electron, proton, and excitation energy transfers in condensed matters including solution phases, molecular solids, and biological proteins. Application studies have been done on quantum Monte Carlo simulation of collective dielectric phase transitions in proton transferring molecular crystals, quantum wave packet simulation of hydrogen-bond exchange dynamics in water, long-distance electron transfer pathway analysis in proteins, and electron wave packet simulation of chemical bonding.

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：電子移動 プロトン移動 量子力学 電子状態 分子シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

凝縮系反応ダイナミクスの研究では、超高速非線形高次分光法を始めとする実験手法の発展と適用範囲の拡大が近年著しいのに対し、現実的な微視的モデルによる分子理論計算は未だ発展途上にある。本研究代表者は、電子移動、励起移動、プロトン移動などの量子過程を、現実的な分子モデルに基づいて取扱うための手法開発と応用研究に携ってきた。近年では、三つの新手法、量子古典混合リウヴィル動力学法、準量子的時間依存ハートリー法、準量子的原子価結合波束法を開発し、応用研究を推し進めている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、溶液、固体、生体分子などの凝縮系、分子多体系における電子移動、励起移動、系間交差、プロトン移動、およびそれらが協同的に起こる過程について、量子効果を適切に取り入れながら、現実的な系に適用可能であるような有効な近似シミュレーション手法を開発し、応用研究を推進することにある。具体的な応用として、プロトン移動型分子結晶の誘電物性、振動緩和と競合した溶液内プロトン移動、水中の水素結合組み換えダイナミクスの波束シミュレーションなどを取り上げる。

3. 研究の方法

非経験的電子状態計算と密度汎関数法によるポテンシャルエネルギー面の構築、分子動力学またはモンテカルロ・シミュレーションによる解析、モデルハミルトニアンへのマッピング、量子古典混合リウヴィル動力学法または準量子的時間依存ハートリー法による量子過程のシミュレーションを実行する。これらにより、分子の個性を反映したモデルに基づいて、量子過程を主要素とする協同現象ダイナミクスの微視的機構

を解明する理論手法を確立することを目指す。また、準量子的原子価結合波束法の改良を進めながら、電子と原子核の量子動力学をコンシステントに取り入れたシミュレーションを実装する。

4. 研究成果

平成 22 年度には、電子移動蛋白質の酸化還元反応中心の構造揺らぎと電子移動再配置との相関について新知見を見出した他、水中の酸電離における溶媒ダイナミクスとの結合、長距離電子移動経路解析における多配置電子相関の効果について、一定の成果を得て原著論文発表に至った。他にもプロトン移動性分子結晶における協同的誘電相転移に関する研究にも一定の進展があった。

平成 23 年度には、プロトン移動性分子結晶における協同的誘電相転移に関する研究、フラグメント分子軌道法を用いた長距離電子移動経路解析手法の開発、凝縮系における振動緩和とスペクトルの基礎理論、電子波束を原子価結合法に適用した新しい化学結合理論について、一定の成果を得て原著論文発表に至った。

平成 24 年度の研究成果は、以下のようによまとめられる。(1) プロトン移動性分子結晶における協同的誘電相転移の研究を、従来の古典モンテカルロシミュレーションから量子モンテカルロシミュレーションへ拡張し、同位体混晶の混成比の関数としての相関を計算して平均場近似との比較検討を行った。(2) プロトン移動反応の量子波束シミュレーション手法を確立するために、準量子的波束分子動力学法理論を拡張し、水中の水素結合組み換えダイナミクスへの応用した。

(3) 原子価結合電子波束法を反応における電子ダイナミクス研究へ拡張する一つの方向として、基準振動解析による励起

エネルギー計算を行った。(4) 前年度までに開発したタンパク質中の長距離電子移動経路解析の新技术を、光合成反応中心におけるキノン間の非ヘム鉄錯体を介した電子移動へ応用し、実験で見出された金属イオン置換への依存性の微視的起源を議論した。

平成 25 年度の研究実績は、以下のよう
にまとめられる。(1) プロトンダイナミクスを扱うための準量子的波束分子動力学法理論において異方的な波束広がりを記述するために、これまでの球型ガウス波束から楕円球型へ拡張し、水中の水素結合組み換えダイナミクスへ応用した。(2) 準量子的波束法を、時間発展演算子の初期値表示法と組み合わせ、複雑な波動関数もガウス波束の重ね合わせとして高精度に記述する方法を開発した。(3) プロトン移動性分子結晶における協同的誘電相転移の量子モンテカルロシミュレーションを遂行し、同位体混晶の混成比の関数としての相図について議論を進めた。

5. 主な発表論文等

(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 14 件)

1. Koji Ando, Initial value represented propagator for semiquantal squeezed state wave packet, *Chemical Physics Letters*, 591, 179-184 (2014) 査読有
DOI: 10.1016/j.cplett.2013.11.032
2. Hiroki Otaki and Koji Ando, Atoms-in-molecules analysis of the effect of intermolecular interactions on dielectric properties in hydrogen-bonded material 5-bromo-9-hydroxyphenalenone, *International Journal of Quantum Chemistry*, 113, 386-392 (2013) 査読有
DOI: 10.1002/qua.24058

3. Junichi Ono, Kim Hyeon-Deuk, and Koji Ando, Semiquantal Molecular Dynamics Simulations of Hydrogen-Bond Dynamics in Liquid Water using Spherical Gaussian Wave Packets, *International Journal of Quantum Chemistry*, 113, 356-365 (2013) 査読有
DOI: 10.1002/qua.24146

4. Junichi Ono and Koji Ando, Semiquantal molecular dynamics simulations of hydrogen-bond dynamics in liquid water using multi-dimensional Gaussian wave packets, *Journal of Chemical Physics*, 137, 174503-1-18 (2012) 査読有
DOI: 10.1063/1.4762840

5. Hirotaka Kitoh-Nishioka and Koji Ando, Fragment Molecular Orbital Study on Electron Tunneling Mechanisms in Bacterial Photosynthetic Reaction Center, *Journal of Physical Chemistry B*, 116, 12933-12945 (2012) 査読有
DOI: 10.1021/jp3062948

6. Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, Intermolecular diatomic energies of a hydrogen dimer with non-Born-Oppenheimer nuclear and electron wave packets, *Chemical Physics Letters*, 532, 124-130 (2012) 査読有
DOI: 10.1016/j.cplett.2012.02.073

7. K. Ando, Electron wave packet modeling of chemical bonding: Floating and breathing minimal packets with perfect-pairing valence-bond spin coupling, *Chemical Physics Letters*, 523, 134-138 (2012) 査読有

DOI: 10.1016/j.cplett.2011.12.019

8. T. Joutsuka and K. Ando, Vibrational spectroscopy and relaxation of an anharmonic oscillator coupled to harmonic bath, *Journal of Chemical Physics*, 134, 204511-1-12 (2012) 査読有
DOI: 10.1063/1.3594093

9. H. Nishioka and K. Ando, Electronic coupling calculation and pathway analysis of electron transfer reaction using ab initio fragment-based method. I. FMO-LCMO approach, *Journal of Chemical Physics*, 134, 204109-1-12 (2012) 査読有
DOI: 10.1063/1.3594100

10. H. Otaki and K. Ando, The role of intermolecular hydrogen bond on dielectric properties in hydrogen-bonded material 5-bromo-9-hydroxyphenalenone: theoretical investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 10719-10728 (2011) 査読有
DOI: 10.1039/C1CP20264B

11. Nishioka and K. Ando, Pathway analysis of super-exchange electronic couplings in electron transfer reactions using a multi-configuration self-consistent field method, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 7043-7059, (2011) 査読有
DOI: 10.1039/C0CP01051K

12. T. Joutsuka and K. Ando, Dynamics of Proton Transfer and Vibrational Relaxation in Dilute Hydrofluoric Acid, *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 678-684 (2011) 査読有
DOI: 10.1021/jp108413p

13. T. Joutsuka and K. Ando, Hydration Structure in Dilute Hydrofluoric Acid, *Journal of Physical Chemistry A*, 115,

671-677, (2011) 査読有

DOI: 10.1021/jp108147e

14. K. Ando, The axial methionine ligand may control the redox reorganizations in the active site of blue copper proteins, *Journal of Chemical Physics*, 133, 175101-1-9 (2010) 査読有

DOI: 10.1063/1.3495983

[学会発表] (計 52 件)

2. Koji Ando, Electron and nuclear wave packet modeling of chemical bonding and dynamics, 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013 年 12 月 5 日, Nara, Japan 招待講演

3. Koji Ando, Electron Wave Packet Modeling of Chemical Bonding, The 8th Congress of the International Society of Theoretical Chemical Physics, 2013 年 8 月 30 日, Budapest, Hungary 招待講演

4. Koji Ando, Junichi Ono, Kim Hyeon-Deuk, Semiquantal wave packet molecular dynamics simulation of hydrogen-bond dynamics in water, The 15th Asian Chemical Congress, 2013 年 8 月 22 日, Sentosa, Singapore

5. Hiroataka Kitoh-Nishioka, Koji Ando, Ab Initio Electron Transfer Pathway Analysis in Biomolecules, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013, 2013 年 6 月 25 日, Jeju, Korea 招待講演

6. Koji Ando, Electron wave packet modeling of chemical bonding, 第 29 回 化学反応討論会, 2013 年 6 月 6 日, 東北大学

7. Koji Ando, Junichi Ono, Kim Hyeon-Deuk, Semiquantal wave packet molecular dynamics simulation of hydrogen-bond dynamics in water, 16th

International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, 2013 年 5 月 24 日, Beppu, Japan

12. Koji Ando, Semiquantal Wave Packet Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen-Bond Dynamics in Water, Workshop on Structure and Dynamics of Water in Gas, Liquid and Solid Phases, 2012 年 11 月 28 日, 台湾大学 中央研究院原子輿分子科学研究所 招待講演

14. Hiroataka Kitoh-Nishioka and Koji Ando, Electron Transfer Pathway Analysis in Bacterial Photosynthetic Reaction Center, 第 50 回日本生物物理学会年会, 2012 年 09 月 22 日, 名古屋大学

15. 鬼頭 - 西岡宏任, 安藤耕司, 光合成バクテリア反応中心における電子トンネル移動機構, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 09 月 18 日, 東京大学本郷キャンパス

16. 安藤耕司, 電子とプロトンのダイナミクス, CMSI 第一部会「新物質新量子相の基礎科学」夏の学校, 2012 年 08 月 20 日, タカミヤビレッジホテル樹林 (山形県蔵王) 招待講演

17. Hiroataka Kitoh-Nishioka and Koji Ando, Electron transfer pathway analysis in large biomolecules, China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, 2012 年 07 月 19 日, 北京大学 招待講演

18. Hiroataka Kitoh-Nishioka and Koji Ando, Electron transfer pathway analysis in large biomolecules, ISSP-CMSI international symposium on Material Simulation in Petaflops era (MASP2012), 2012 年 07 月 12 日, 東京大学物性研究所 招待講演

21. Koji Ando, Semiquantal Wave Packet Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen-Bond Dynamics in Water,

2012, Workshop on Exploring the Structures and Dynamics of Water at Interfaces, 2012 年 06 月 20 日, 台湾大学 中央研究院原子輿分子科学研究所 招待講演

22. Koji Ando, Floating and Breathing Minimal Electron Wave Packet Modeling of Chemical Bonding, 第 28 回化学反応討論会, 2012 年 06 月 06 日, 九州大学筑紫キャンパス

23. 安藤耕司, 浮動幅可変ガウス波束と原子価結合法による化学結合の記述, 第 15 回理論化学討論会, 2012 年 05 月 24 日, 仙台市福祉プラザ

24. 鬼頭 - 西岡宏任, 安藤耕司, FMO-LCMO法を用いた長距離電子移動反応の理論的研究 II, 第 15 回理論化学討論会, 2012 年 05 月 24 日, 仙台市福祉プラザ

25. Koji Ando, Electron Wave Packet Modeling of Chemical Bonding, JST International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems, 2012 年 05 月 10 日, 名古屋大学

26. Hiroataka Kitoh-Nishioka and Koji Ando, Fragment Molecular Orbital Study on Electron Tunneling Mechanism of Electron Transfer Reaction from Heme c-559 to Photo-oxidized Special Pair P960+ in Bacterial Photosynthetic Reaction Center, JST International Symposium on Multi-scale Simulation of Condensed-phase Reacting Systems, 2012 年 05 月 10 日, 名古屋大学

27. 大滝大樹・安藤耕司, Enhancement of dipole moment in hydrogen-bonded molecular crystal 5-bromo-9-hydroxyphenalenone: Computational study, NTHU-KAIST-KYOTO junior

chemist symposium, 2012年2月15日,
National Tsing Hua University

29. 大滝大樹・安藤耕司, The effect of
intermolecular interactions on dielectric
properties in hydrogen-bonded molecular
crystal 5-X-9-hydroxyphenalenone (X=Br,
I, Methyl), New Zealand Institute of
Chemistry Conference 2011, 2011年11
月29日, The University of Waikato

30. 小野純一・安藤耕司, 楕円状ガウス波
束を用いた水の準量子的分子動力学シミュ
レーション: 水素結合の組み換えに伴う核
の量子揺らぎのメカニズム, 第5回分子科
学討論会, 2011年9月20日, 札幌コンベン
ションセンター

31. 大滝大樹・安藤耕司, プロトン移動性
分子結晶 5-ブロモ-9-ヒドロキシフェナレ
ノンにおける誘電物性の理論的研究, 第5
回分子科学討論会, 2011年9月17日, 札
幌コンベンションセンター

32. 西岡宏任・安藤耕司, フラグメント分
子軌道法を用いた電子移動反応の電子的相
相互作用計算と経路解析, 第49回日本生物
物理学会年会, 2011年9月17日, 兵庫県
立大学

34. 大滝大樹・安藤耕司, Analysis of the
effect of intermolecular interactions on
dielectric properties in hydrogen-bonded
material 5-bromo-9-hydroxyphenalenone,
7th Congress of the International Society
for Theoretical Chemical Physics, 2011年
9月3日, 早稲田大学

35. 西岡宏任・安藤耕司, Electronic
coupling calculation and pathway
analysis of electron transfer reaction by
using ab initio fragment-based method,
7th Congress of the International Society
for Theoretical Chemical Physics, 2011年
9月3日, 早稲田大学

36. 安藤耕司, Simple wavepacket
modeling of electron and nuclear
dynamics, 7th Congress of the
International Society for Theoretical
Chemical Physics, 2011年9月3日, 早
稲田大学 招待講演

50. 安藤耕司, Quantum effects on
hydrogen-bond network dynamics in
water, 第26回化学反応討論会, 2010年
6月2日, 広島大学東広島キャンパス

[図書] (計1件)

鬼頭 - 西岡宏任・安藤耕司, 高次 π 空間の
創発と機能開発 4.1節 光合成反応中心に
おける長距離電子移動の経路解析, シー
エムシー出版 (2013)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安藤 耕司 (ANDO, Koji)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 90281641

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者