

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22750023

研究課題名(和文)水素・重水素移動反応の量子統計力学的第一原理計算

研究課題名(英文)ab initio quantum statistical calculations of proton and deuteron transfer reactions

研究代表者

志賀 基之(Shiga, Motoyuki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター・研究員

研究者番号：40370407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、原子の量子ゆらぎと温度ゆらぎを厳密に取り扱うことのできる経路積分法を取り入れた ab initio 計算法を確立した。また、これを用いて水溶液や核酸塩基対などの様々な水素結合系やその重水素置換体の化学的特性を理論的に明らかにした。2010年には、この業績が評価され、分子科学会奨励賞と分子シミュレーション研究会学術賞を受賞した。

研究成果の概要(英文)：In this project, ab initio path integral simulation has been established, in which nuclear fluctuation due to quantum and thermal effects is taken into account exactly. This method is used to study theoretically the chemical nature of various hydrogen-bonded systems such as aqueous solutions and nuclear base pairs, as well as their deuterated species. In 2010, Distinguished Young Scientist of Japan Society for Molecular Science and Academic Award of The Molecular Simulation Society of Japan, were awarded to this achievement.

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：第一原理計算 分子動力学法 経路積分法 水素結合 同位体効果 量子効果 温度効果 プロトン移動

1. 研究開始当初の背景

化合物中の原子核を同位体置換すると、構造のずれ(幾何学的同位体効果)や反応速度のずれ(速度論的同位体効果)を生ずることが実験的に知られている。なかでも顕著なのは、水素原子核(プロトン)を重水素の原子核(デューテロン)に置換した同位体効果である。その代表例として、水素移動反応において重水素置換により反応速度が劇的に変化することが挙げられる。一般に、水素の同位体効果はゼロ点振動やトンネル効果といった水素原子核の「量子性」に由来しているものと考えられる。しかし、水溶液や核酸塩基対など水素結合をもつ分子集団について同位体効果が発現するメカニズムをきちんと理論的に検証する有効な手だてはこれまでになく、実験をうまく説明できないことが多い。同位体効果を対しては、従来の *ab initio* 法の枠組みではまったく対応できないので、それを超えた新たな方法が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、水素結合性の分子集団における水素移動反応の反応メカニズムや反応速度の同位体効果を第一原理シミュレーション法を確立することを目的とする。零点振動、トンネル効果、温度効果、溶媒効果などを系統的に調べられる *ab initio* 経路積分法を用いて、水イオンや核酸塩基対などの水素結合系における水素移動反応の様々な因子による影響を理論的に明らかにし、実験の説明や予測を行う。また、本研究を通じて、生体膜におけるプロトンポンプ系など、より複雑な水素移動反応を取り扱うための土台を作ることが目的とする。

3. 研究の方法

本研究では *ab initio* 経路積分法を用いて、水素結合性分子集団における水素移動反応のシミュレーションを行い、トラジェクトリデータから反応機構などを解析する。このために、まず、自由エネルギー計算、実時間ダイナミクス、溶媒効果の取り込み、計算の効率化などを行うためにプログラムを整備・拡張した。それをもとに、並列計算機を用いて、水イオンや核酸塩基対など水素結合性クラスターの *ab initio* 経路積分シミュレーションを実行し、可視化用コンピュータで分子動力学トラジェクトリのデータ解析を行った。の作業は平成 22 年度と平成 23 年度の前半で行い、の作業は平成 23 年度と 24 年度に行った。

4. 研究成果

水イオン、核酸塩基対、水溶液など、さまざまな水素結合系の *ab initio* 経路積分シミュレーションを行った。また、hybrid Monte Carlo 法の導入や QM/MM 法など、計算手法の拡張と改良を行うとともに、量子論的な最尤反応経路など、水素移動反応における新たな解析手法も提案した。2010 年には、こうした業績が評価され、以下の二件を受賞した。

ユレーションを行った。また、hybrid Monte Carlo 法の導入や QM/MM 法など、計算手法の拡張と改良を行うとともに、量子論的な最尤反応経路など、水素移動反応における新たな解析手法も提案した。2010 年には、こうした業績が評価され、以下の二件を受賞した。

- 分子科学会奨励賞(内容:"水素の量子統計的ゆらぎを考慮した第一原理分子動力学計算")

- 分子シミュレーション研究会学術賞(内容:"水素・重水素の量子統計力学を反映した量子論的分子シミュレーション")

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 30 件)

(30) M. Shiga, M. Masia, J. Chem. Phys., 139, 144103 (2013) (14 pages). 査読有
"Boundary based on Exchange Symmetry Theory for Multilevel Simulations II. Multiple Time Scale Approach"

(29) M. Shiga, M. Masia, J. Chem. Phys., 139, 044120 (2013) (8 pages); (E) J. Chem. Phys., 139, 119901 (2013). 査読有
"Boundary based on Exchange Symmetry Theory for Multilevel Simulations I. Basic Theory"

(28) H. Fujisaki, M. Shiga, K. Moritsugu, A. Kidera, J. Chem. Phys., 139, 054117 (2013) (9 pages). 査読有
"Multiscale enhanced path sampling based on the Onsager-Machlup action: Application to a model polymer"

(27) K. Suzuki, M. Tachikawa, M. Shiga, J. Chem. Phys., 138, 184307 (2013) (7 pages). 査読有
"Temperature dependence on the structure of Zundel cation and its isotopomers"

(26) A. Koizumi, M. Tachikawa, M. Shiga, Chem. Phys., 419, 44-49 (2013). 査読有
"Quantum fluctuation and vibrational dynamics of aqueous Cu⁺ and Ag⁺ clusters"

(25) T. Yoshikawa, T. Takayanagi, H. Kimizuka, M. Shiga, J. Phys. Chem. C, 116, 23113-23119 (2012). 査読有
"Quantum-Thermal Crossover of Hydrogen and Tritium Diffusion in alpha-Iron"

(24) T. Fujita, S. Tanaka, T. Fujiwara, M.-A. Kusa, Y. Mochizuki, M. Shiga, Comp.

Theor. Chem., 997, 7-13 (2012). 査読有
“ Ab initio path integral Monte Carlo simulations for water trimer with electron correlation effects ”

(23) M. Shiga, H. Fujisaki, J. Chem. Phys., 136, 184103 (2012) (11 pages). 査読有
“ A quantum generalization of intrinsic reaction coordinate using path integral centroid coordinates ”

(22) K. Suzuki, H. Ishibashi, K. Yagi, M. Shiga, M. Tachikawa, Progress in Theoretical Chemistry and Physics B 26: Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications edited by K. Nishikawa et al., Chapter 10, 207-216 (2012). 査読有
“ Ab initio path integral molecular dynamics simulations of F2H- and F2H3+ ”

(21) T. Yoshikawa, S. Sugawara, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, Chem. Phys., 394, 46-51 (2012). 査読有
“ Quantum tautomerization in porphycene and its isotopomers: Path-integral molecular dynamics simulations ”

(20) A. Koizumi, K. Suzuki, M. Shiga, M. Tachikawa, Int. J. Quant. Chem., 112, 136-139 (2012). 査読有
“ Ab initio path integral simulation of AgOH(H2O) ”

(19) S. Sugawara, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, J. Phys. Chem. A, 115, 11486-11494 (2011). 査読有
“ Quantum Proton Transfer in Hydrated Sulfuric Acid Clusters: A Perspective from Semiempirical Path Integral Simulations ”

(18) M. Daido, A. Koizumi, M. Shiga, M. Tachikawa, Theoret. Chem. Acc., 130, 385-391 (2011). 査読有
“ Nuclear quantum effect on the structure of guanine cytosine pair ”

(17) P. Dopieralski, P. Anjukandi, M. Rueckert, M. Shiga, J. Ribas-Arino, D. Marx, J. Mater. Chem. 21, 8309-8316 (2011). 査読有
“ On the role of polymer chains in transducing external mechanical forces to benzocyclobutene mechanophores ”

(16) A. Koizumi, K. Suzuki, M. Shiga, M. Tachikawa, J. Chem. Phys. (communication), 134, 031101 (2011); (E) J. Chem. Phys. 134, 169901 (2011). 査読有

“ A concerted mechanism between proton transfer of Zundel anion and displacement of counter cation ”

(15) M. Sugimoto, M. Shiga, M. Tachikawa, Comp. Theor. Chem., 975, 31-37 (2011). 査読有
“ Nuclear quantum effect on the dissociation energies of cationic hydrogen clusters ”

(14) J. Ribas-Arino, M. Shiga, D. Marx, J. Am. Chem. Soc. 132, 10609-10614 (2010). 査読有
“ Mechanochemical Transduction of Externally Applied Forces to Mechanophores ”

(13) T. Yoshikawa, S. Sugawara, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett. 496, 14-19 (2010). 査読有
“ Theoretical study on the mechanism of double proton transfer in porphycene by path-integral molecular dynamics simulations ”

(12) M. Shiga, K. Suzuki, M. Tachikawa, J. Chem. Phys. 132, 114104 (2010) (7 pages). 査読有
“ The chemical shift of deprotonated water dimer: Ab initio path integral simulation ”

(11) K. Suzuki, M. Tachikawa, M. Shiga, J. Chem. Phys. 132, 144108 (2010) (7 pages). 査読有
“ Efficient ab initio path integral hybrid Monte Carlo based on the fourth-order Trotter expansion - Application to fluoride ion-water cluster ”

(10) H. Fujisaki, M. Shiga, A. Kidera, J. Chem. Phys. 132, 134101 (2010) (8 pages). 査読有
“ Onsager-Machlup action-based path sampling and its combination with replica exchange for diffusive and multiple pathways ”

(9) S. D. Ivanov, A. Witt, M. Shiga, D. Marx, J. Chem. Phys. (communication), 132, 031101 (2010) (4 pages). 査読有
“ On Artificial Frequency Shifts in Infrared Spectra obtained from Centroid Molecular Dynamics: Quantum Liquid Water ”

(8) A. Kakizaki, H. Motegi, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, J.

Molec. Struct. (THEOCHEM), 901, 1-8 (2009).
査読有

"Path-integral molecular dynamics simulations of small hydrated sulfuric acid clusters $H_2SO_4(H_2O)_n$ ($n = 1-6$) on semiempirical PM6 potential surfaces"

(7) T. Takayanagi, K. Takahashi, A. Kakizaki, M. Shiga, M. Tachikawa, Chem. Phys. 358, 196-202 (2009). 査読有
"Path-integral molecular dynamics simulations of hydrated hydrogen chloride cluster $HCl(H_2O)_4$ on a semiempirical potential energy surface"

(6) J. Ribas-Arino, M. Shiga, D. Marx, Angew. Chem. Int. Ed. (communication) 48, 4190-4193 (2009). 査読有
"Understanding Covalent Mechanochemistry"

(5) A. Witt, S. D. Ivanov, M. Shiga, H. Forbert, D. Marx, J. Chem. Phys. 130, 194510 (2009) (15 pages). 査読有
"On the applicability of centroid and ring polymer path integral molecular dynamics for vibrational spectroscopy"

(4) A. Nakayama, T. Taketsugu, M. Shiga, Chem. Lett. 38, 976-977 (2009). 査読有
"Speed-up of ab initio hybrid Monte Carlo and ab initio path integral hybrid Monte Carlo simulations using an auxiliary potential energy surface"

(3) J. Ribas-Arino, M. Shiga, D. Marx, Chem. Eur. J. (communication) 15, 13331-13335 (2009). 査読有
"Unravelling the mechanism of force-induced ring-opening of benzocyclobutenes"

(2) T. Takayanagi, T. Yoshikawa, H. Motegi, M. Shiga, Chem. Phys. Lett. 482, 195-200 (2009). 査読有
"Path-integral molecular dynamics simulations for water anion clusters $(H_2O)_5^-$ and $(D_2O)_5^-$ "

(1) T. Yoshikawa, H. Motegi, A. Kakizaki, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, Chem. Phys. 365, 60-68 (2009). 査読有
"Path-integral molecular dynamics simulations of glycine- $(H_2O)_n$ ($n = 1-7$) clusters on semiempirical PM6 potential energy surfaces"

[学会発表](計 23 件)

(23) M. Shiga: "Challenges toward ab

initio molecular simulations of rare events" 産総研ワークショップ. (2013/11/21). 産総研関西センター(口頭発表).

(22) M. Shiga, M. Masia: "A Boundary Condition for Multilevel Simulations for Diffusive Systems" International Conference on Molecular Simulation 2013 (2013/11/18). 神戸国際会議場(ポスター発表).

(21) 志賀基之: "QM/MM 法の境界条件について" 日本物理学会. (2013/03/26). 広島大学(口頭発表).

志賀基之、マシアママルコ: "交換対称性を利用した QM/MM 法の境界条件" (2013/09/25) 京都テルサ(口頭発表).

(20) 志賀基之: "分子交換対称性を用いた QM/MM 分子動力学法" 理論化学討論会. (2013/05/15) 福岡市健康づくりサポートセンター(口頭発表).

(19) 志賀基之: "分子間プロトン移動の量子的経路" 分子シミュレーション討論会. (2012/11/26). 九州大学西新プラザ(口頭発表).

(18) 志賀基之: "プロトン移動反応の量子的経路について" 分子科学討論会. (2012/09/18). 東京大学本郷キャンパス(口頭発表).

(17) M. Shiga: "Ab initio Simulations Beyond Classical Dynamics" Theoretical Chemistry Symposium. (2012/12/19), インド, グワハティ(招待講演).

(16) 志賀基之、藤崎弘士: "量子統計に従ったプロトン移動反応の経路探索 III" 日本物理学会年次大会. (2012/03/26). 関西学院大学(口頭発表).

(15) 志賀基之: "量子統計に従ったプロトン移動反応の経路探索 II" 分子シミュレーション討論会. (2011/12/05). 東京工業大学(ポスター発表).

(14) 志賀基之: "量子統計に従ったプロトン移動反応の経路探索 I" 化学反応経路探索のニューフロンティア 2011. (2011/09/24). 北海道大学(招待講演).

(13) 志賀基之: "水素の量子統計的ゆらぎを考慮した第一原理分子動力学計算" 分子科学学会. (2011/09/21). 札幌コンベンションセンター(奨励賞受賞講演).

(12) M. Shiga: "Ab initio path integral

simulations of hydrogen bonded systems II" The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics. (2011/09/06). 早稲田大学(口頭発表).

(11) M. Shiga: "Ab initio path integral simulations of hydrogen bonded systems I" WATOC 2011. (2011/07/17). スペイン, サンティアゴ・デ・コンポステラ(ポスター発表).

(10) 志賀基之: "水素・重水素移動反応の量子統計力学的第一原理計算" 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発・第5回公開シンポジウム. (2011/02/23). 東京大学柏キャンパス(ポスター発表).

(9) M. Shiga: "Ab initio simulations beyond classical dynamics" XRQTC seminar. (2011/01/13). スペイン, バルセロナ大学(招待講演).

(8) 志賀基之: "水素・重水素の量子統計力学を反映した量子論的分子シミュレーション" 分子シミュレーション討論会. (2010/11/25). 福井県県民ホール(学術賞受賞講演).

(6) 志賀基之: "Ab initio 経路積分シミュレーション" 分子シミュレーション討論会. (2010/11/25). 福井県県民ホール(口頭発表).

(5) 志賀基之、藤崎弘士: "水素・重水素移動反応の量子統計力学的第一原理計算 II" 分子科学会. (2010/09/17). 大阪大学豊中キャンパス(口頭発表).

(4) M. Shiga: "Ab initio path integral simulations-A fully quantum approach" Molecular and Ionic Clusters Conference 2010. (2010/09/08). 新潟県十日町当間リゾート(ポスター発表).

(3) 志賀基之、藤崎弘士: "水素・重水素移動反応の量子統計力学的第一原理計算 I" 理論化学討論会. (2010/05/23). 北海道大学(ポスター発表).

(2) M. Shiga: "ab initio path integral simulations: nuclear quantum effect", 7th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (2009/10/02). ギリシア, ロードス(招待講演).

(1) 志賀基之: "ab initio 経路積分ハイブリッドモンテカルロ法" 理論化学討論会. (2009/05/29). 東京大学本郷キャンパス(口頭発表).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)
取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

志賀基之(独立行政法人日本原子力研究開発機構システム計算科学センター研究員)

研究者番号: 40370407

(2) 研究分担者

なし

研究者番号:

(3) 連携研究者

なし