

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550011

研究課題名(和文) 水素結合分子集団の量子振動状態に関する新規高精度シミュレーション手法の開発

研究課題名(英文) Development of a novel quantum simulation method on vibrational quantum states of hydrogen bonded molecular systems

研究代表者

三浦 伸一 (Miura, Shinichi)

金沢大学・理工研究域数物科学系・教授

研究者番号：10282865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：水分子系を念頭におき、水素結合分子集団の量子状態の計算を厳密に実行するシミュレーション手法の開発を行った。このシミュレーション手法は変分経路積分法にその基礎をおき、本研究では運動方程式を用いて計算を実行する分子動力学法およびハイブリットモンテカルロ法の開発を行った。またシミュレーションパラメータの探索に有用と考えられる、調和振動子系に対する解析解の導出もあわせて行った。本手法は、水素分子クラスターおよび水1分子の系に対して適用され、その有効性が明らかになった。このことにより本シミュレーション手法は水素結合分子集団に対する大いに有望な量子シミュレーション手法であることが示された。

研究成果の概要(英文)：A novel quantum simulation method for hydrogen bonded molecular systems has been developed. This method is based on the variational path integral method. In the present study, molecular dynamics and hybrid Monte Carlo methods have been developed for sampling on the variational path integrals. Also, analytical expressions for various quantities associated with the variational path integrals have analytically been obtained for harmonic oscillators. Our novel simulation methods have successfully been applied to hydrogen molecule clusters and a water molecule. It is demonstrated that our method is a promising quantum simulation method for hydrogen bonded molecular systems.

研究分野：理論分子科学

キーワード：経路積分法 変分経路積分法 量子モンテカルロ法 分子動力学法 ハイブリットモンテカルロ法 量子クラスター 水

1. 研究開始当初の背景

生体高分子系やその機能発現の場となる水溶液系の微視的な理解は、物理化学分野における最重要課題のひとつであろう。このように沢山の分子が集まり凝縮したシステムで生起する分子過程は複雑に絡み合って進行する。この複雑なプロセスを理解する戦略の1つとして、その重要な役割を担っている部分を“クラスター”として取り出し、凝縮相で生起するプロセスの素過程を調べる舞台と考える立場があるであろう。このような観点から、クラスターの分光学的な実験は数多く行われており、精密な実験結果が蓄積されている。このような状況に呼応して、分子集合体、特に水クラスターのように水素結合で弱く相互作用している分子集団の量子力学的な性質を精密に計算する手法が確立すれば、実験結果を定量的に解釈する新しい手段を手に入れることになり、凝縮系分子科学の進歩に極めて重要な意味を持つ。

2. 研究の目的

本研究課題では、水素結合分子集団の基底状態を精密に計算するシミュレーション手法を確立することを目的とする。具体的な対象として、水分子からなる水素結合クラスターをターゲットとする。このような水素結合で弱く相互作用する柔らかい分子系は、大きな非調和性のため、通常良く用いられる vibrational SCF 法等の適用は容易ではない。一方で、このような系は量子効果が構造の安定性に大きな影響を与え、定性的にも分子レベルでのその描像の変更を強いる場合が多々ある。例えば、クラスターのエネルギー最安定構造は、空間的にコンパクトな形状をとることが多いが、量子力学的な運動エネルギーを考慮することにより、基底状態は開いた構造になることも考えられ、分光学的な実験の構造のアサインメントに極めて重要な情報を提供する。本課題では、vibrational SCF 法等では計算が困難な水クラスターに対して厳密計算が可能な手法を構築・確立するところにある。

3. 研究の方法

分子クラスターの精密な計算手法として上述の vibrational SCF 法および関連する CI 法等が現在良く用いられている。この vibrational SCF 法は、単一モード関数のハートリー積として振動波動関数を表す一種の平均場近似である。またこれを参照点として、相関を取り込むために摂動法や CI 法が開発されており、低分子系での高精度計算が可能となっている。しかしながら、非調和性の大きい柔らかい分子系では、エネルギー極小点まわりの高次微分の情報が必要となり、高精度計算は容易ではない。また多分子系は、分子数の増大と共に飛躍的に計算負荷が大きくなるために、応募者の知る限り水分子数個に対して適用例がある程度である。

一方、上述の vibrational SCF 法とは異なる哲学で設計されている量子モンテカルロ法と呼ばれる一群の確率論的シミュレーション手法がある。この手法は、多自由度系の基底状態を精密に計算する方法であり、特に拡散モンテカルロ法は振動基底状態であれば数値的な厳密解を得ることができる。筆者の研究グループでは拡散モンテカルロ法と同等な厳密計算手法である変分経路積分法をとりあげ、その動力的なシミュレーション手法の開発を行っている。この方法を変分経路積分分子動力学法と呼ぶ。本研究ではこの変分経路積分分子動力学法を水クラスターのような水素結合分子集団に適用し、精密計算手法の開発を行う。

4. 研究成果

(1) 水分子を念頭に、まずは水素分子クラスターの変分経路積分分子動力学計算を実施した。クラスターのサイズは、 $N=3$ のような小さなおとところから $N=20$ 程度の中規模サイズ領域までをカバーしている。古典的な計算からは、 $N=7, 13$ が安定な構造であること示されており、いわゆる魔法数に対応する。量子効果を取り込むと、運動エネルギーの寄与により $N=7$ にあった化学ポテンシャルの極小が消失した。計算した範囲内では $N=13$ には浅い極小が存在しているので、このサイズは魔法数のクラスターと呼んでもよいであろう。またこの計算では、射影演算子の離散化した経路積分表示を得る際に高次分解の方法を用いており、この手法の有効性が水素分子クラスターに対しても示されている。このような非調和性が強くまた量子効果が大きい系は、振動 SCF 法のような基底関数ベースの方法では信頼性における結果を得ることができないために、本研究で開発されている方法の重要性が明確に示された。

またプロトン化した水クラスターの経路積分分子動力学計算を実施した。本計算は、通常の経路積分計算であり、変分経路積分計算を実施するための予備計算も兼ねている。計算を実施した温度は、室温に近い高い温度領域であるが、特にプロトン移動を記述する反応座標に関する分布には強い量子効果が見られた。構造に関しては、古典近似および量子化した場合、共に開いた構造が主であったが、低温になると大きく異なってくることが予想される。低温での計算が待たれるところである。

(2) 水分子に対して変分経路積分分子動力学計算を実施した。水分子の振動状態を記述するための試行関数に関していくつかの変分パラメータのセットを準備し、各セットに対する計算を実行することにより、試行関数の質の計算効率等への影響を検討した。変分経路積分法は、たとえ貧弱な試行関数を用いても、自動的に正しい基底状態を取り出すことが理論的にわかっている。実際、計算を実施

して驚いたことは、水分子が解離してしまい束縛状態を記述できないような試行関数を用いても、変分経路積分計算を行うことにより数値的な正解が得られたということである。このような数値的な頑強さは、自由度が大きくなり精密な試行関数の構築が難しくなるような場合にも、安心してこの手法を適用することができることを意味しており、大きな利点の一つとなる。一方、最適化が進んだ変分パラメータのセットを用いると、予期されたことではあるが、計算効率は大幅に改善されることがわかった。つまり、効率的に多自由度系の計算を実施するためには、試行関数の最適化が重要であることを定量的に示した。

(3) 変分経路積分法の効率的な実施のために、調和振動子の系に対して解析的な表式を導出した。特に計算機シミュレーションの観点からは、密度行列の離散化した表示が重要な役割を果たすのであるが、いままで知られている2次近似の表現を用いて擬分配関数および物理量を閉じた形で求めて、シミュレーションの数値結果と比較検討をした。さらに4次近似のもとでの密度行列を新たに導出し、擬分配関数等を求めることに成功した。これらの解析的な表現は、最適なシミュレーション条件の探索指針となることが期待される。

(4) 水分子クラスターに代表される水素結合クラスターの基底状態の効率的なシミュレーション手法として経路積分ハイブリットモンテカルロ法の開発を行った。計算コストを支配しているパラメータのひとつに虚時間スライス数があげられるが、本研究では通常用いられているものより高次の近似を採用することにより、精度を下げることなく虚時間スライス数を減らすことを可能とした。また高次近似に基づく分子動力学法・ハイブリットモンテカルロ法ではポテンシャル関数のヘッセ行列の情報が必要である。これは変分経路積分サンプリングをする際の有効相互作用の部分にポテンシャルの勾配の情報が含まれていることによる。本研究では、粒子間の相互作用と相互作用のグラディエントの部分分割して取扱い、運動方程式によるシステム自由度のアップデートには前者の相互作用の部分を用い、メトロポリス関数による配位の採択・棄却のステップではグラディエントの情報を含む完全な有効相互作用を用いるマルチレベルのハイブリットモンテカルロ法を構築した。これにより運動方程式を数値的に解く際にヘッセ行列の計算を回避することができる。分子動力学法、ハイブリットモンテカルロ法、マルチレベルのハイブリットモンテカルロ法を水分子に適用し、計算効率の検討をすることにより、効率的なハイブリットモンテカルロパラメータの探索を実施した。経験ポテンシヤ

ルを用いた少数分子の計では、大きな効率の差は認められなかったが、電子状態を同時に計算する場合や、多分子クラスターに対しては、マルチレベルのハイブリットモンテカルロ法が大いに役立つことが期待される。

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 9 件)

T. Kawatsu and S. Miura, Chem. Phys. Lett. "Isotope effects of ammonia umbrella flip using semiclassical instanton calculations based on discretized path integrals" (in press), 査読有.

T. Kawatsu and S. Miura, The isotope effects on a hydrogen transfer using path integral instanton method, Mol. Simul. (in press), 査読有.

Y. Kamibayashi and S. Miura, Analytical expressions on harmonic oscillators for variational path integrals, Mol. Simul. (in press), 査読有.

H. Iwasaki, S. Gyoubu, T. Kawatsu, and S. Miura, A 3D-RISM integral equation study of a hydrated dipeptide, Mol. Simul. (in press). 査読有.

T. Kawatsu and S. Miura, Efficient algorithms for semiclassical instanton calculations based on discretized path integrals, J. Chem. Phys. 141, 024101(14 pages) (2014). 査読有.

T. Kawatsu and S. Miura, An efficient computational method for the implementation of a semi-classical instanton approach using discretized path integrals, J. Phys.: Conf. Ser. 454, 012030(7 pages), 2013. 査読有.

S. Miura, Variational path integral molecular dynamics study of a water molecule, J. Phys.: Conf. Ser. 454, 012023(6 pages), 2013, 査読有.

S. Miura, Variational path integral molecular dynamics study of small para-hydrogen clusters, in: K. Nishikawa, J. Marauni, E. J. Brandas, G. Delgado-Barrio, and P. Piecuch (Eds.), *Quantum Systems in Chemistry and Physics*, Progress in Theoretical Chemistry and Physics **26**, 427 -- 447 (Springer, Dordrecht 2012). Chapter 23, 査読有.

S. Miura, Molecular dynamics and hybrid Monte Carlo algorithms for the variational path integral with a fourth order propagator, in: S. Tanaka, S. Rothstein, W. Lester (Eds.), *Advances in Quantum Monte Carlo*, ACS Symposium Series **1094**, 177--186 (American Chemical Society, Washington, DC, 2012), Chapter 14. 査読有.

[学会発表](計 43 件)

S. Gyoubu and S. Miura, A 3D-RISM/MD hybrid simulation study of a small hydrated protein molecule, 9th Liquid Matter Conference, July 21-25, 2014 (July 24), Lisbon, Portugal.

S. Miura, Development of variational path integral molecular dynamics method with applications to molecular systems, International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nose Dynamics 30 Years (NOSE30), November 10-11, 2014 (November 11), Keio University, Tokyo, Japan.

河津 励, 三浦 伸一, *ab initio* 虚時間離散化経路積分インスタントン法を用いたアンモニア 同位体の傘反転ゼロ点振動におけるトンネル分裂の定量的再現, 第 17 回理論化学討論会, 2014 年 5 月 22 日-24 日, 名古屋大 ES 総合館.

刑部 進之助, 三浦 伸一, 3D-RISM/MD ハイブリッドシミュレーション法を用いた シニョリン分子の構造ゆらぎの解析, 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 21 日-24 日(24 日), 東広島.

上林 勇貴, 三浦 伸一, 高次近似の密度行列を用いた変分経路積分分子動力学法による水分子の研究, 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 21 日-24 日(22 日), 東広島.

刑部 進之介, 三浦 伸一, 3D-RISM/MD ハイブリッドシミュレーション法による シニョリン分子の構造ゆらぎの解析, 第 28 回分子シミュレーション討論会, 2014 年 11 月 12 日-14 日(12 日), 仙台.

上林 勇貴, 三浦 伸一, 高次近似のプロパゲータを用いた変分経路積分分子動力学法による水分子の研究, 第 28 回分子シミュレーション討論会, 2014 年 11 月 12 日-14 日(13 日), 仙台.

T. Kawatsu and S. Miura, Tunnel Process Calculation for Molecular Systems using *ab initio* Path-integral Instanton Method, International Conference on Solution Chemistry, July 7-12, 2013 (July 10) Kyoto, Japan.

Y. Sumita and S. Miura, Thermal and Quantum Structural Fluctuation of Small Protonated Water Clusters: A Path Integral Molecular Dynamics Study, 33rd International Conference on Solution Chemistry, July 7-12, 2013 (July 9) Kyoto, Japan.

S. Gyoubu and S. Miura, A 3-D RISM/MD Study of a Small Hydrated Protein Molecule, 33rd International Conference on Solution Chemistry, July 7-12, 2013 (July 10) Kyoto, Japan.

S. Miura, Variational path integral

molecular dynamics with applications to molecular systems, International Conference on Molecular Simulation, Nov. 18-20, 2013 (Nov. 20) Kobe, Japan.

H. Iwasaki and S. Miura, A 3D-RISM integral equation study of hydrated peptides, International Conference on Molecular Simulation, Nov. 18-20, 2013 (Nov. 19) Kobe, Japan.

S. Gyoubu and S. Miura, Analysis of the structural transition of a chignolin molecule using the 3D-RISM/MD hybrid simulation method, International Conference on Molecular Simulation, Nov. 18-20, 2013 (Nov. 19) Kobe, Japan.

Y. Kamibayashi and S. Miura, A variational path integral molecular dynamics study of molecules using a fourth order propagator, International Conference on Molecular Simulation. Nov. 18-20, 2013 (Nov. 18) Kobe, Japan.

T. Kawatsu and S. Miura, ISOTOPE EFFCETS OF TUNNELING SPLITTING BETWEEN MOLECULAR CONFIGURATIONS, Nagoya Symposium on Depletion Forces: Celebrating the 60th Anniversary of the Asakura-Oosawa Theory, March 14-15, 2014, Nagoya, Japan.

三浦 伸一, 量子論的分子プロセスに向けた経路積分法と電子状態計算の結合手法・計算プログラムの開発, 計算分子科学拠点第 4 回研究会, 2013 年 9 月 10 日-11 日(11 日)岡崎コンファレンスセンター, 愛知県.

三浦 伸一, 河津 励, 変分経路積分分子動力学法と電子状態計算の結合, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24 日-27 日(9 月 26 日)京都テルサ, 京都府.

河津 励, 三浦 伸一, 第一原理経路積分インスタントン法の開発, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24 日-27 日(9 月 26 日)京都テルサ, 京都府.

刑部 進之助, 三浦 伸一, 3D-RISM/MD ハイブリッドシミュレーション法を用いたシニョリン分子の構造転移の解析, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24 日-27 日(9 月 27 日)京都テルサ, 京都府.

三浦 伸一, 第一原理経路積分インスタントン法の開発とプロトン移動過程への応用, 第 4 回 CMSI 研究会, 2013 年 12 月 10 日-13 日(13 日)物性研究所, 千葉県

21 S. Miura, Development of variational path integral molecular dynamics method with applications to molecular systems, Conference on Computational Physics 2012, October 14-18, 2012 (October 18) Kobe, Japan.

- 22 T. Kawatsu and S. Miura, A tunnel pathway analysis using the semi-classical instanton approach, Conference on Computational Physics 2012, October 14-18, 2012 (October 16) Kobe, Japan.
- 23 T. Kawatsu and S. Miura, Development of the ab initio instanton method for tunneling processes in molecular systems, International Symposium on Computational Science 2013, February 18-21 (20), 2013, Kanazawa, Japan.
- 24 三浦伸一, 半古典論を用いたトンネル分裂の計算手法について, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 18 日-21 日 (9 月 21 日) 東京大本郷キャンパス, 東京都.
- 25 東真史, 三浦伸一, 分子動力学法を用いた水素ハイドレートの研究, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 18 日-21 日 (9 月 20 日) 東京大本郷キャンパス, 東京都.
- 26 河津励, 三浦伸一, 分子系の量子トンネル経路に関する半古典論に基づく計算手法の開発, 2012 年 11 月 12 日-14 日 (11 月 12 日), 早稲田大西早稲田キャンパス, 東京都.
- 27 三浦伸一, 河津励, 第一原理変分経路積分分子動力学法の開発, 第 25 回分子シミュレーション討論会, 2012 年 11 月 26 日-28 日 (11 月 26 日), 九州大西新プラザ, 福岡県.
- 28 河津励, 三浦伸一, 半古典的インスタントン法によるトンネル経路解析, 第 25 回分子シミュレーション討論会, 2012 年 11 月 26 日-28 日 (11 月 26 日), 九州大西新プラザ, 福岡県.
- 29 東真史, 三浦伸一, 経路積分分子動力学法を用いた水素ハイドレートの理論的研究, 第 25 回分子シミュレーション討論会, 2012 年 11 月 26 日-28 日 (11 月 27 日), 九州大西新プラザ, 福岡県.
- 30 河津励, 三浦伸一, 「グランドチャレンジ・アプリケーションの研究開発」公開シンポジウム, 第一原理インスタントン法の開発と応用, 2013 年 3 月 11 日, 東京大山会館, 東京都.
- 31 S. Miura, Structural fluctuations in para-hydrogen clusters studied by the variational path integral molecular dynamics method, 8th Liquid Matter Conference, September 6-10, 2011 (September 9) Vienna, Austria.
- 32 Y. Sumita and S. Miura, A molecular dynamics study of protonated water clusters, 8th Liquid Matter Conference, September 6-10, 2011 (September 6) Vienna, Austria.
- 33 S. Miura, Variational path integral molecular dynamics method applied to molecular systems, XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), September 11-17, 2011 (September 13) Kanazawa, Japan.
- 34 三浦伸一, 変分経路積分分子動力学法を用いた量子クラスターの構造に関する研究, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 20 日-23 日 (9 月 21 日) 札幌コンベンションセンター.
- 35 住田由加里, 三浦伸一, プロトン化した水クラスターの理論的研究, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 20 日-23 日 (9 月 22 日) 札幌コンベンションセンター.
- 36 東真史, 三浦伸一, 水素ハイドレートの分子動力学シミュレーション, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 20 日-23 日 (9 月 23 日) 札幌コンベンションセンター.
- 37 住田由加里, 三浦伸一, 経路積分分子動力学法を用いたプロトン化した水クラスターの構造ゆらぎに関する研究, 第 34 回溶液化学シンポジウム, 2011 年 11 月 15 日-17 日 (11 月 15 日), 名古屋.
- 38 東真史, 三浦伸一, 分子動力学法を用いた水素ハイドレートの理論的研究, 第 34 回溶液化学シンポジウム, 2011 年 11 月 15 日-17 日 (11 月 15 日), 名古屋.
- 39 三浦伸一, 変分経路積分分子動力学法の分子系への適用, 第 25 回分子シミュレーション討論会, 2011 年 12 月 5 日-7 日 (12 月 7 日), 東京工業大学.
- 40 住田由加里, 三浦伸一, プロトン化した水クラスターの構造とゆらぎ, 第 25 回分子シミュレーション討論会, 2011 年 12 月 5 日-7 日 (12 月 6 日), 東京工業大学.
- 41 東真史, 三浦伸一, 水素ハイドレートの構造とゆらぎに関する研究, 第 25 回分子シミュレーション討論会, 2011 年 12 月 5 日-7 日 (12 月 6 日), 東京工業大学.
- 42 住田由加里, 三浦伸一, 変分経路積分分子動力学法の開発と分子系への応用, 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 公開シンポジウム, 2012 年 3 月 5 日-6 日 (3 月 6 日), 神戸.
- 43 石井史之, 三浦伸一, 第一原理経路積分分子動力学法プログラムの開発と水素結合系への応用, 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 公開シンポジウム, 2012 年 3 月 5 日-6 日 (3 月 6 日), 神戸.

〔その他〕
 ホームページ等
<http://cmt.w3.kanazawa-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦 伸一 (MIURA, Shinichi)

金沢大学・理工研究域・教授

研究者番号：10282865