

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 13 日現在

機関番号：22701
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：平成 23 年度 ～ 平成 24 年度
 課題番号：23655019
 研究課題名（和文） 超高精度・超並列計算を可能とする数値積分に特化した新しい量子化学の構築
 研究課題名（英文） Development of new quantum chemistry with numerical integrals for super-accurate and parallel efficiency
 研究代表者
 立川 仁典（TACHIKAWA MASANORI）
 横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授
 研究者番号：00267410

研究成果の概要（和文）：

これまで申請者は、水素原子核の量子揺らぎや陽電子系にも適用可能な量子多成分系分子理論を開発してきた。本研究課題では、数値積分に特化した計算手法の構築に挑戦し、特に以下2点に示すような、①高精度計算手法の開発と、②並列計算の実装という研究項目を設定し、具体的に陽電子化合物や分子振動解析の精密計算を実施した。

研究成果の概要（英文）：

Recently, we have developed some first-principles approaches for multi-component systems including both electrons and nuclei (positron) quantum-mechanically. In this project, we have developed more accurate methods and implemented for parallel efficiency, and applied to positronic compound and molecular vibrational frequencies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野： 量子化学

科研費の分科・細目： 基礎化学・物理化学

キーワード：量子モンテカルロ法、経路積分法、並列アルゴリズム、陽電子化合物、分子振動解析

1. 研究開始当初の背景

これまで申請者は、数値積分に基づく量子モンテカルロ(QMC)法を開発することで、小分子系に対する化学的精度(kcal/mol)の計算を実現し、最近では①陽電子化合物の変分エネルギー世界記録樹立といった最高精度の計算に成功した。また数値積分のアルゴリズムを改良することで、100プロセッサ程度の並列計算により②ほぼ100%の並列化効率も達成している。

量子化学計算で一般的に用いられるガウス型関数は、解析的積分は容易であるものの、その並列化効率は極めて低い。そこで数10万プロセッサをもつ超並列次世代計算機を有効活用するには、このようなRoothaanを

出発とした現在の量子化学計算を根底から再構築する必要がある。

一方申請者は、数値積分に基づくQMC法を用いることで、上述の①化学的精度、②並列化効率の二点に関し、既にその有効性を見出してきた。しかしながら未だ理論手法・計算技術は発展途上であり、①超高精度計算までは至っておらず、②並列化技術も十分なプロセッサを使いこなせていない。また数値積分に特化したオープンソースも存在しない状況にある。

2. 研究の目的

そこで本研究課題では、①そのような超高精度でかつ②十分な効率的並列計算を可能

とする、以下のような数値積分に特化した量子化学の構築という萌芽的アイディアに挑戦する。

① 高精度計算手法の開発：

化学的精度(kcal/mol)を超えるような物理量の高精度計算のための経路積分および量子モンテカルロをベースとした手法を開発する。

② 超並列計算の実装：

並列構造に適したアルゴリズムを実装し、数値積分ベースの量子化学の普及・促進を目指す。

3. 研究の方法

① 超高精度計算手法の開発：

化学的精度(kcal/mol)を超えて超高精度計算を可能とするために、露に相関した二電子基底に対する数値積分手法を考案する。さらに QMC 法では困難とされた物理量の高精度計算のための手法を開発する。

② 並列計算の実装：

階層的超並列構造に適したアルゴリズムを実装し、十分な超並列計算を実現する。そして作成したプログラムを普及させ、数値積分ベースの量子化学を普及・促進を目指す。

4. 研究成果

これまで申請者は、水素原子核の量子揺らぎや陽電子系にも適用可能な量子多成分系分子理論を開発してきた。本研究課題では、数値積分に特化した計算手法の構築に挑戦し、特に以下2点に示すような、①高精度計算手法の開発と、②並列計算の実装という研究項目を設定し、具体的に陽電子化合物や分子振動解析の精密計算を実施した。

① 高精度計算手法の開発：

陽電子化合物や分子振動解析を精密に実施するために、多成分系分子軌道法や量子モンテカルロ法を基礎とし、理論手法の開発を行った。

② 並列計算の実装：

導出した理論手法をもとに適したアルゴリズムを実装したが、並列化効率に関しては未だ課題の余地がある。しかしながらこれらの手法を用いて、精密な分子振動解析や陽電子化合物の陽電子親和力といった、具体的問題に適用することに成功した。一方で、経路積分法や多成分系分子軌道法に関しても並列化実装を行った。

具体的な計算として、小分子における分子振動解析の精密計算に成功した。従来手法の調和振動子近似によるゼロ点エネルギー値だけでなく、振動配置間相互作用法によるゼロ点エネルギー値をも超えることに成功した。また分子振動を考慮しつつ陽電子化合物を計算することにも成功した。その結果、平

衡構造では陽電子親和力が負であったものが、分子振動を考慮することで正になる、という驚くべき結果が得られた。特に IR 活性のモードに対してその傾向が大きくなることが解った。

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39件)

- ① Y. Kawashima, K. Suzuki, and M. Tachikawa, "Ab initio path integral simulations for the fluoride ion-water clusters: Competitive nuclear quantum effect between F⁻-water and water-water hydrogen bonds", J. Phys. Chem. A, 査読有, 2013, in press.
- ② K. Yamada, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, "Muon-electron hyperfine coupling constants of muoniated ethyl radical: a path integral simulations with semi-empirical molecular orbital study", Chin. J. Phys., 査読有, 2013, in press.
- ③ M. Takahashi, J. Koseki, Y. Kita, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, "Theoretical study of substituent effect on the electronic excited states of chromophore in cyan fluorescent proteins", Chin. J. Phys., 査読有, 2013, in press.
- ④ T. Udagawa, T. Ishimoto, and M. Tachikawa, "Theoretical Study of H/D Isotope Effects on Nuclear Magnetic Shieldings Using an ab initio Multi-Component Molecular Orbital Method", Molecules, 査読有, 2013, in press.
- ⑤ K. Suzuki, M. Tachikawa, and M. Shiga, "Temperature dependence on the structure of Zundel cation and its isotopomers", J. Chem. Phys., 査読有, 2013, in press.

- ⑥ Y. Kawashima and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on intramolecular hydrogen bond of hydrogen maleate anion: An ab initio path integral molecular dynamics study", Chem. Phys. Lett., 査読有, 2013, in press.
- ⑦ K. Koyanagi, Y. Kita, K. Sato, Y. Kobayashi, and M. Tachikawa, "Quantum chemical investigation of the Doppler broadening of positron annihilation radiation spectra in polymers", Chin. J. Phys., 査読有, 2013, in press.
- ⑧ Q. Wang, K. Suzuki, U. Nagashima, M. Tachikawa, and S. Yan, "Path integral molecular dynamic study of nuclear quantum effect on small chloride water clusters of $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{1-4}$ ", Chem. Phys., 査読有, 2013, in press.
- ⑨ T. Ishimoto and M. Tachikawa, "Theoretical analysis of phase transition temperature of hydrogen-bonded dielectric materials induced by H/D isotope effect", Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 査読有, 2013, in press.
- ⑩ A. Koizumi, M. Tachikawa, and M. Shiga, "Quantum fluctuation and vibrational dynamics of aqueous Cu^+ and Ag^+ clusters", Chem. Phys., 査読有, 2013, in press.
- ⑪ Q. Wang, K. Suzuki, U. Nagashima, M. Tachikawa, and S. Yan, "Semiempirical investigations on the stabilization energies and ionic hydrogen-bonded structures of $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-4$) clusters", J. Theoret. Appl. Phys., 査読有, 2013, in press.
- ⑫ Y. Kita, H. Kamikubo, M. Kataoka, and M. Tachikawa, "Theoretical analysis of the geometrical isotope effect on the hydrogen bonds in photoactive yellow protein with multi-component density functional theory", Chem. Phys., 査読有, 2013, in press
- ⑬ Y. Yamada, K. Hongo, K. Egashira, Y. Kita, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Gold-standard coupled-cluster study of the ground-state chromium dimer cation", Chem. Phys. Lett., 査読有, 555, 2013, 84-86
- ⑭ T. Ishimoto and M. Tachikawa, "Theoretical Study on the Phase Transition and the H/D Isotope Effect of Squaric Acid", Ferroics and Multiferroics (Periodical of Solid State Phenomena), 査読有, 189, 2012, 169-177
- ⑮ T. Ishimoto and M. Tachikawa, "Theoretical Study on Isotope Effect for Phase Transition Temperature of Mixed $\text{K}_3\text{H}_{1-x}\text{D}_x(\text{SO}_4)_2$, Mixed $(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{SQ}$, Tritiated TKHS, and T_2SQ Crystals", Ferroelectrics, 査読有, 433, 2012, 170-179
- ⑯ K. Suzuki, H. Ishibashi, K. Yagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Ab initio path integral molecular dynamics simulations of F_2H^- and F_2H_3^+ ", Progress in Theoretical Chemistry and Physics, 査読有, B26, 2012, 207-216
- ⑰ J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Temperature dependence of self-assembled molecular capsules consisting of gear-shaped amphiphile molecules with molecular dynamics

- simulations", *Int. J. Quant. Chem.*, 査読有, 113, 2012, 397-400
- ⑱ K. Koyanagi, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Vibrational enhancement of positron affinities for nonpolar carbon dioxide and carbon disulfide molecules: Multi-component molecular orbital study for vibrational excited states", *Int. J. Quant. Chem.*, 査読有, 113, 2012, 382-385
- ⑲ M. Hatakeyama, T. Mashiko, H. Hazama, K. Awazu, and M. Tachikawa, "Theoretical analysis of correlation between ionization threshold fluence in IR-MALDI and IR absorption spectrum of matrix molecules", *Int. J. Quant. Chem.*, 査読有, 113, 2012, 125-129
- ⑳ M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, "Bound states of positron with simple carbonyl and aldehyde species with configuration interaction multi-component molecular orbital and local vibrational approaches", *New J. Phys.*, 査読有, 14, 2012, 035004 (10pages)
- ㉑ K. Koyanagi, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Systematic theoretical investigation of positron-binding to amino acid molecules with ab initio multi-component molecular orbital approach", *Eur. Phys. J. D*, 査読有, 66, 2012, 121 (7pages)
- ㉒ T. Yoshikawa, S. Sugawara, T. Takayanagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Quantum tautomerization in porphycene and its isotopomers: Path-integral molecular dynamics simulations", *Chem. Phys.*, 査読有, 394, 2012, 46-51
- ㉓ N. Shimizu, T. Ishimoto, and M. Tachikawa, "Analytical optimization of orbital exponents in Gaussian-type functions for molecular systems based on MCSCF and MP2 levels of fully variational molecular orbital method", *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, 130, 2011, 679-685
- ㉔ J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Role of CH- π interaction energy in self-assembled gear-shaped amphiphile molecules: Correlated ab initio molecular orbital and density functional theory study", *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, 130, 2011, 1055–1059
- ㉕ S. Sugawara, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Quantum Proton Transfer in Hydrated Sulfuric Acid Clusters: A Perspective from Semiempirical Path Integral Simulations", *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 115, 2011, 11486 - 11494
- ㉖ K. Suzuki, M. Tachikawa, H. Ogawa, S. Ittisanronnachai, H. Nishihara, T. Kyotani, and U. Nagashima, "Isotope effect of proton and deuteron adsorption site on Zeolite-Templated carbon using path integral molecular dynamics", *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, 130, 2011, 1039-1042
- ㉗ M. Daido, A. Koizumi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on the hydrogen-bonded structure of guanine-cytosine pair", *Theor. Chem. Acc.*, 査読有, 130, 2011, 385-391
- ㉘ Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, "Ab initio quantum Monte Carlo study of the binding

- of a positron to alkali-metal hydrides", J. Chem. Phys., 査読有, 135, 2011, 054108 (5pages)
- ②⑨ A. Koizumi, K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Ab initio path integral simulation of AgOH(H₂O)", Int. J. Quant. Chem., 査読有, 112, 2011, 136-139
- ③⑩ J. Koseki, Y. Kita, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Theoretical study of the reversible photoconversion mechanism in Dronpa", Procedia Comput. Sci., 査読有, 4, 2011, 251-260
- ③⑪ J. Koseki, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Molecular dynamics simulation for irreversible feature of green fluorescent protein before and after photoactivation", Chem. Lett., 査読有, 40, 2011, 476-477
- ③⑫ M. Hatakeyama and M. Tachikawa, "Ab initio quantum chemical study on the mechanism of exceptional behavior of lysine for ion yields in MALDI - Role of vibrational entropic contribution in thermally averaged proton affinities -", J. Mass Spectrometry, 査読有, 46, 2011, 376-382
- ③⑬ K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, and U. Nagashima, "Path integral molecular dynamics for hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon with semi-empirical PM3 potential", Comp. Theor. Chem., 査読有, 975, 2011, 128-133
- ③⑭ M. Sugimoto, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on the dissociation energies of cationic hydrogen clusters", Comp. Theor. Chem., 査読有, 975, 2011, 31-37
- ③⑮ Y. Kita and M. Tachikawa, "Theoretical investigations of nuclear quantum effect on molecular magnetic properties based on multi-component density functional theory", Comp. Theor. Chem., 査読有, 975, 2011, 9-12
- ③⑯ A. Koizumi, K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "A concerted mechanism between proton transfer of Zundel anion and displacement of counter cation", J. Chem. Phys. (communication), 査読有, 134, 2011, 031101 (3pages)
- ③⑰ S. Sugawara, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, and M. Tachikawa, "Theoretical study on mechanisms of structural rearrangement and ionic dissociation in the HCl(H₂O)₄ cluster with path-integral molecular dynamics simulations", Chem. Phys. Lett., 査読有, 501, 2011, 238-244
- ③⑱ M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, "Bound states of positron with nitrile species with configuration interaction multi-component molecular orbital approach", Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 13, 2011, 2701-2705
- ③⑲ K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, and U. Nagashima, "Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics", J. Alloys and Compounds, 査読有, 509S, 2011, S868-S871
- [学会発表] (計 1 1 件)
- ① Masanori Tachikawa, Multi-component molecular methods for hydrogen bonded systems and positronic compounds, XVIIth International Workshop on

Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVII), 2012年8月23日, フィンランド (トゥルク)

- ② Masanori Tachikawa, Multi-component molecular methods for hydrogen bonded systems and positronic compounds, 10th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, 2012年10月24日, 台湾 (台北)
- ③ Masanori Tachikawa, Multi Component Molecular Theory for Hydrogen Bonded Systems and Positronic Compounds, The Seventh General Meeting of ACCMS-VO, 2012年11月24日, 東北大学 (宮城県)
- ④ Masanori Tachikawa, Path Integral Simulation for Hydrogen Bonded Systems: Protonic Quantum Nature, Pure and Applied Chemistry International Conference 2013 (招待講演) 2013年1月24日, The Tide Resort, Bangsaen Beach タイ (チョンブリー)
- ⑤ Masanori Tachikawa, "Path integral simulation for hydrogen bonded systems: Protonic quantum nature and H/D isotope effect", ISOTOPES2011, June 20-24, 2011Provence-Alpes-Côte d'Azur, FRANCE
- ⑥ Masanori Tachikawa, "Path Integral simulation for Hydrogen Bonded Systems: Protonic Quantum Nature and H/D Isotope Effect ", 14th Asian Chemical Congress, 5-8 September, 2011, Bangkok, Thailand
- ⑦ Masanori Tachikawa, "Multi component molecular theory for hydrogen bonded systems and positronic compounds", 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics

(ISTCP-VII), 2-8 September, 2011, Waseda, Tokyo

- ⑧ Masanori Tachikawa, "Multi component molecular theory for hydrogen bonded systems and positronic compounds", XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), 11-17 September, 2011, Kanazawa, Ishikawa
- ⑨ Masanori Tachikawa, "First-principles Calculations for Positron-attached Molecules", The Sixth General Meeting of ACCMS-VO, 10-12, Feb. 2012, Sendai, Japan
- ⑩ Masanori Tachikawa, "Multi component molecular theory for hydrogen bonded systems and positronic compounds ", The 4th French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry, 5-6, March 2012, Fukuoka, Japan
- ⑪ Masanori Tachikawa, "Bound states of positron with nitrile species with several multi-component molecular theories ", International Workshop on Positrons in Astrophysics, 20-23, March 2012, Murren, Switzerland

[図書] (計2件)

- ① 立川仁典, 北幸海、日本物理学会誌、vol. 67、No. 1、「陽電子束縛化合物の第一原理計算」、2012、33-36
- ② 立川仁典, 北幸海、化学 (最新のトピックス)、vol. 66、No. 6、「新しい分子物理化学の確立—ポジトロニクス (陽電子技術) にむけて」、2011、68-69

[その他]

ホームページ等

<http://www-user.yokohama-cu.ac.jp/~tachi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

立川 仁典 (TACHIKAWA MASANORI)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号 : 00267410