

機関番号：22701

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：平成 20 年度 ～ 平成 22 年度

課題番号：20350013

研究課題名（和文） 高精度多成分系分子理論の確立およびその応用

研究課題名（英文） Development of highly accurate Multi-Component Molecular Theory and its application

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）：

多成分系量子モンテカルロ法や第一原理経路積分分子動力学法といった、高精度な多成分系分子理論を開発した。その手法を応用することにより、陽電子化合物の精密計算を実施したところ、最高精度の変分エネルギーを計算するのに成功した。さらにアルカリ金属イオンの水酸化物イオンに及ぼす影響を計算したところ、アルカリ金属イオンの位置が水素結合水素と大きくカップルすることを見出した。

研究成果の概要（英文）：

We have developed highly accurate Multi-Component Molecular Theory, such as multi-component quantum Monte Carlo and ab initio path integral molecular dynamics. Multi-component quantum Monte Carlo has been applied to some positronic compounds, and obtained the lowest variational energies. Ab initio path integral molecular dynamics simulation of $M^+(H_3O_2^-)$ ($M = Li, Na, \text{ and } K$) has been carried out to analyze how the structure and dynamics of low-barrier hydrogen-bonded Zundel anion, $H_3O_2^-$, can be affected by the counter alkali metal cation, M^+ . Our simulation predicts that the quantum proton transfer in Zundel anion can be strongly coupled to the motion of counter cation located nearby.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|------------|------------|-----------|------------|
| 平成 2008 年度 | 7,400,000 | 2,220,000 | 9,620,000 |
| 平成 2009 年度 | 4,000,000 | 1,200,000 | 5,200,000 |
| 平成 2010 年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 13,500,000 | 4,050,000 | 17,550,000 |

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： 多成分系分子理論・多成分系密度汎関数法・多成分系量子モンテカルロ法・陽電子化合物・水素結合・H/D 同位体効果・Colle-Salvetti 型相関関数・多成分系経路積分法

1. 研究開始当初の背景

我々は、水素原子核の量子揺らぎや陽電子系にも適用可能な全く新しい第一原理多成分系分子理論を開発し、様々な応用計算を実行してきた。このような多成分系を同時に取扱う際、平均場近似を超えるためには多成分間の新たな多体効果を考慮する必要がある。

これまで我々は、水素系の量子シミュレーション技術を通し、協奏的プロトン移動反応、水素結合型誘電転移の著しい同位体効果、金属への水素吸蔵に関する理論研究を重ねてきたが、シミュレーション技術および計算機能力の不足により必ずしも十分な解明には至っていなかった。また金属原子（イオン）が水素系に及ぼす影響も十分に解明されていなかった。

一方、陽電子(e+, 電子の反物質)においても、我々は当初より未開拓領域として着眼し、有機化合物への陽電子付着等の研究を重ねてきた。しかしながら陽電子付着機構や対消滅機構の理解が不十分であり、従来法では陽電子の物理化学過程を再現し得なかった。

2. 研究の目的

そこで本研究課題においては、これらの多体効果を効率的に取り込むため、(1)多成分系量子モンテカルロ法を開発し、具体的な陽電子化合物の計算を実行した。併せて、(2) 第一原理経路積分分子動力学法を用いることで、金属原子（イオン）が水素系に及ぼす応用計算も実施した。

3. 研究の方法

- (1) 多成分系量子モンテカルロ法を開発し、陽電子化合物の計算ルーチンを実装した。さらに対消滅速度が計算できるルーチンも新たに開発した。
- (2) 金属原子（イオン）を含めた計算が可能となるよう、第一原理経路積分分子動力学法プログラムを作成した。

4. 研究成果

- (1) 多成分量子モンテカルロ法を用いた陽電子化合物の計算：

開発した量子モンテカルロ法を用いて、 $[\text{F}:\text{e}^+]$ 複合体の計算を実行した結果を以下に示す。平均場近似における全エネルギーは、 -99.90074hartree であるのに対して、斎藤のMRCISD計算による -100.0175hartree 、

BressaniniのDMC計算による $-100.0719(8)\text{hartree}$ が報告されている。本手法のVMC計算では $-99.9881(9)\text{hartree}$ 、DMC計算では $-100.0713(2)\text{hartree}$ を得て、同複合体の全エネルギーおよび陽電子親和力に対して、既存のDMC計算による同等の結果を得た。 $[\text{Cl}:\text{e}^+]$ 複合体に適用したところ、MRCISD計算による -460.0378hartree に対し、本手法のVMC計算では $-460.2570(44)\text{hartree}$ 、DMC計算では $-460.4402(2)\text{hartree}$ を得、これまでで最良の変分エネルギーを得るのに成功した。

一方、陽電子化合物における対消滅速度（または消滅寿命）は、原子・分子への陽電子吸着を解析する上で、最も重要な物理量の一つである。しかしながら量子モンテカルロ法に基づく物理量の算定では、対消滅速度等の全エネルギー以外の物理量（正確にはハミルトニアンと非可換な物理量）の精度が、用いた試行波動関数の精度に強く依存する事が知られており、これまで極小規模な系を除いて、量子モンテカルロ法による対消滅速度の高精度解析は困難であった。そこで対消滅速度を高精度に算定可能な新しい試行波動関数（Slater-Jastrow-backflow 試行波動関数）を開発・実装し、数値的厳密解が報告されている二種類の陽電子化合物（ $[\text{H}:\text{e}^+]$ と $[\text{Li}:\text{e}^+]$ ）の解析を行った。その結果を図1

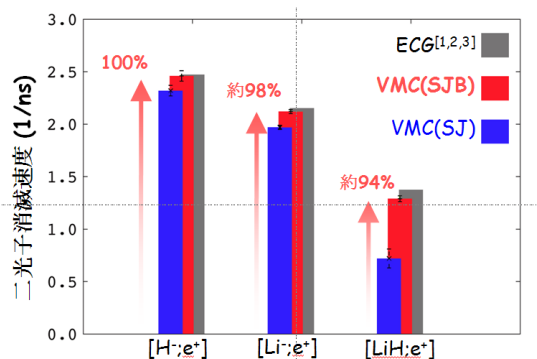


図1：各陽電子化合物における二光子対消滅速度

に示す。図1より、 $[\text{H}:\text{e}^+]$ では厳密解の100%、 $[\text{Li}:\text{e}^+]$ では98.6%という精度で対消滅速度が得られる事を見出した。

次に多成分系量子モンテカルロ法を用いた、アルカリ金属水素化物への陽電子吸着に関する理論的解析も実施した。具体的には、アルカリ金属水素化物（LiH, NaH, KH）への陽電子吸着に関する理論化学的解析を行った。その結果を図2に示す。陽電子親和力と双極子モーメントの間には、相関があることがわかる。またNaH, KHの陽電子複合体に対しては、これまでで最も精密な基底状態の変分エネルギーと陽電子親和力を得た。

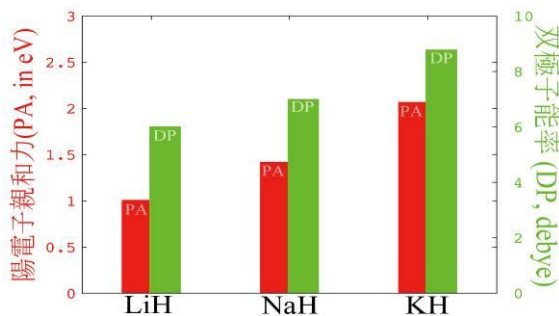


図2：水素化アルカリ金属における陽電子親和力と双極子モーメント

(2) 第一原理経路積分分子動力学法による金属イオンが水素系に及ぼす影響：

最も単純なプロトン移動系である H_3O_2 にアルカリ金属イオン (M^+) が付加した系である $\text{MOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ が最近研究されているが、 M^+ がプロトン移動に与える影響についてはほとんど知られていない。そこで「第一原理経路積分法」を用いて、 $\text{MOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (H 体) と $\text{MOD}\cdot\text{D}_2\text{O}$ (D 体) ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) におけるプロトン移動のアルカリ金属イオン依存性および幾何学的同位体効果 (GIE) を解析した。

図3に δ_{MO} の分布を示す。 δ_{LiO} (Li の中心からのずれ) は、H・D 体共に平衡 (EQ) 構造付近にダブルピークを示した。それに対し、 δ_{NaO} と δ_{KO} は共に TS 付近にシングルピークを示した。このように、温度効果と核の量子効果を考慮することで、 $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ では、既存の分子軌道計算における不安定な TS 構造に相当する $\delta_{\text{MO}}=0$ をとりやすいことが分かった。また、H 体の方が D 体よりも $\delta_{\text{MO}}=0$ 付近で強いピークを示し、明らかな幾何学的同位体効果が見られた。これは、核の量子効果を考慮することにより初めて得られる結果である。しかしながら、なぜ水素原子を含まない構造パラメータ δ_{MO} は、H/D 置換することで、このような分布の違いが生じたのだろうか。

酸素間の中央にある水素原子 H^* の位置を解析した結果を図4に示す。重原子 M と H^* (D^*) は強く相関し、量子効果による H^* (D^*) の分布変化に伴い M がその位置を変化させるためであることが解った。

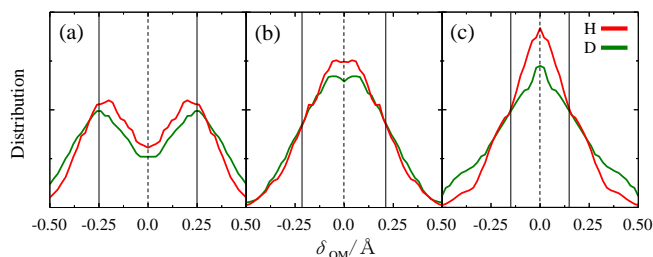


図3： δ_{MO} の一次元分布

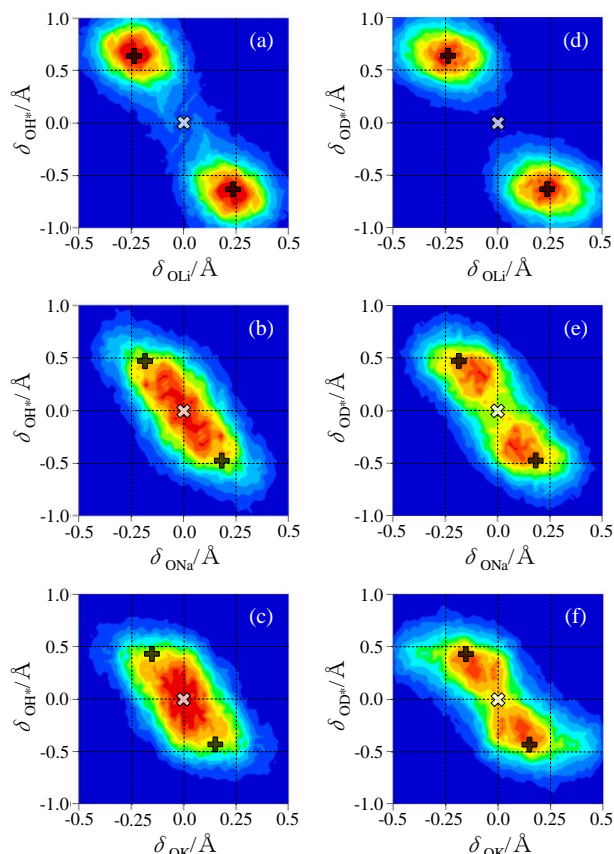


図4： δ_{MO} と $\delta_{\text{H}^*\text{O}}$ 二次元分布

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41件)

[1] A. Koizumi, K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Ab initio path integral simulation of $\text{AgOH}(\text{H}_2\text{O})$ ", Int. J. Quant. Chem. 査読有, 2011, in press

[2] J. Koseki, Y. Kita, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Theoretical study of the reversible photoconversion mechanism in Dronpa", Procedia Comput. Sci. 査読有, 2011, in press

[3] 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.

[4] 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, 2011, in press

- [5] 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, 2011, in press
- [6] 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, 2011, in press
- [7] 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)
- [8] M. Sugimoto, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on the dissociation energies of cationic hydrogen clusters", Comp. Theor. Chem. 査読有, 2011, in press
- [9] S. Sugawara, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, and M. Tachikawa, "Theoretical study on mechanisms of structural rearrangement and ionic dissociation in the $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ cluster with path-integral molecular dynamics simulations", Chem. Phys. Lett. 査読有, 501, 2011, 238-244
- [10] 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
- [11] 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, 2010, in press
- [12] Y. Kita, M. Tachikawa, N. D. Drummond, and R. J. Needs, "A Variational Monte Carlo Study of Positronic Compounds Using Inhomogeneous Backflow Transformations", Chem. Lett. 査読有, 39, 2010, 1136-1137
- [13] T. Yoshikawa, S. Sugawara, T. Takayanagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Theoretical study on the mechanism of double proton transfer in porphycene by path-integral molecular dynamics simulations", Chem. Phys. Lett. 査読有, 496, 2010, 14-19
- [14] Y. Kita, S. Hayashi, I. Kinoshita, M. Tachibana, M. Tachikawa, K. Kobayashi, and M. Tanimura, "First-principles calculation and transmission electron microscopy observation for hydrogen adsorption on carbon nanowalls", J. Appl. Phys. 査読有, 108, 2010, 013703 (4pages)
- [15] M. Shiga, K. Suzuki, and M. Tachikawa, "The chemical shift of deprotonated water dimer: Ab initio path integral simulation", J. Chem. Phys. 査読有, 132, 2010, 114104 (7pages)
- [16] K. Suzuki, M. Tachikawa, and M. Shiga, "Efficient ab initio path integral hybrid Monte Carlo based on the fourth-order Trotter expansion: Application to fluoride ion-water cluster", J. Chem. Phys. 査読有, 132, 2010, 144108 (7pages)
- [17] J. Koseki, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Formation of Schiff-base for photoreaction mechanism of red shift of GFP spectra", Biophys. Chem. 査読有, 147, 2010, 140-145
- [18] M. Kaneko, T. Udagawa, and M. Tachikawa, "Geometric Isotope Effect on Low Barrier Hydrogen-Bonding Systems of Acetic Acid Dimer, Formic Acid Dimer, and Their Anionic Clusters by Using the Multi-Component Molecular Orbital Method", J. Comp. Chem. Jpn. 査読有, 9, 2010, 21-28 (Invited paper)
- [19] T. Ishimoto and M. Tachikawa, "Optimized Molecular Exponents on Gaussian Basis Sets for Hybrid Orbitals of Hydrocarbon Molecules", J. Comp. Chem. Jpn. 査読有, 9, 2010, 15-20 (Invited paper)
- [20] T. Ishimoto and M. Tachikawa, "Systematic Improvement of Energy-Components by Simultaneous Optimization of Exponents and Centers of Gaussian-Type Function Basis Sets for Molecular Self-Consistent-Field Wave Functions", J. Comp. Chem. Jpn. 査読有, 9, 2010, 1-8 (Invited paper)
- [21] Y. Kita, T. Udagawa, and M. Tachikawa, "Nuclear Quantum Effect on Molecular Magnetic Properties for Low Barrier Hydrogen-bonded Systems Based on Multi-component Density Functional Theory", Chem. Lett. 査読有, 38, 2009, 1156-1157
- [22] T. Yoshikawa, H. Motegi, A. Kakizaki, T. Takayanagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Path-integral molecular dynamics simulations of glycine $\cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-7$) clusters on semiempirical PM6 potential energy surfaces", Chem. Phys. 査読有, 365, 2009, 60-68
- [23] Y. Kita and M. Tachikawa, "Positron binding properties for $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$

- ($n = 0-3$) clusters", Chem. Phys. Lett. 査読有, 482, 2009, 201-206 (2009).
- [24] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, "Ab initio quantum Monte Carlo study of the positronic hydrogen cyanide molecule", J. Chem. Phys. 査読有, 251, 2009, 134310 (6pages)
- [25] T. Udagawa and M. Tachikawa, "Theoretical analysis of H/D geometric isotope effect on adenine-thymine base pair using multi-component molecular orbital method", J. Mol. Structure (Theochem), 査読有, 912, 2009, 63-66
- [26] K. Takahashi and M. Tachikawa, "Ab initio post-HF study of guanine dimer isomers involving imino forms in gas phase", J. Mol. Structure (Theochem), 査読有, 912, 2009, 44-52
- [27] T. Takayanagi, K. Takahashi, A. Kakizaki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Path-integral molecular dynamics simulations of hydrated hydrogen chloride cluster $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$ on a semiempirical potential energy surface", Chem. Phys. 査読有, 358, 2009, 196-202
- [28] Y. Kita and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effects on molecular magnetic properties", J. Mol. Structure (Theochem), 査読有, 912, 2009, 2-4
- [29] A. Kakizaki, H. Motegi, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Path-integral molecular dynamics simulations of small hydrated sulfuric acid clusters $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-6$) on semiempirical PM6 potential surfaces", J. Mol. Structure (Theochem), 査読有, 901, 2009, 1-8
- [30] M. Tada, T. Nagasima, T. Udagawa, M. Tachikawa, and H. Sugawara, "Ab initio fragment molecular orbital (FMO) analysis of the structure of the phosphoinositide-binding peptide from gelsolin", J. Mol. Structure (Theochem), 査読有, 897, 2009, 149-153
- [31] T. Kuchitsu, J. Okuda, and M. Tachikawa, "Evaluation of molecular integral of Cartesian Gaussian type basis function with complex-valued center coordinates and exponent via the McMurchie-Davidson recursion formula, and its application to electron dynamics", Int. J. Quant. Chem. 査読有, 109, 2009, 540-548
- [32] M. Tachikawa, "Multi-Component First-Principles Calculation on Isotope Effect in Hydrogen-Bonded Dielectric Materials $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{K}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ ", Integrated Ferroelectrics, 査読有, 100, 2008, 72-78
- [33] H. Saigusa, N. Mizuno, H. Asami, K. Takahashi, and M. Tachikawa, "Ultraviolet Spectroscopy and Theoretical Calculations of Mono- and Dihydrated Clusters of the Guanine Nucleosides: Possibility of Different Hydration Structures for Guanosine and 2'-Deoxyguanosine", Bull. Chem. Soc. Jap., 査読有, 81, 2008, 1274-1281
- [34] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Temperature and isotope effects on water cluster ions with path integral molecular dynamics based on 4th order Trotter expansion", J. Chem. Phys. 査読有, 129, 2008, 144310 (8pages)
- [35] T. Takayanagi, T. Yoshikawa, A. Kakizaki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Molecular dynamics simulations of small glycine- $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-7$) clusters on semiempirical PM6 potential energy surfaces", J. Mol. Structure (Theochem), 査読有, 869, 2008, 29-36
- [36] J. Koseki, R. Maezono, M. Tachikawa, M. D. Towler, and R. J. Needs, "Quantum Monte Carlo study of porphyrin transition metal complexes", J. Chem. Phys. 査読有, 128, 2008, 085103 (5pages)
- [37] M. Yamamoto, M. Suzuki, M. Tachikawa, A. Fujishima, T. Miyazaki, H. Hisamitsu, K. Kojima, and Y. Kadoma, "Film Formation from Mixed Solutions of 1,3,5-Triazine-2,4-dithione and Phosphate onto Au, Ag, and Cu Substrates", J. Phys. Chem. C, 査読有, 112, 2008, 6914-6923
- [38] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, "Simultaneous analytical optimization of variational parameters in Gaussian-type functions with full configuration interaction of multi-component molecular orbital method by elimination of translational and rotational methods: Application to isotopomers of the hydrogen molecule", J. Chem. Phys. 査読有, 128, 2008, 164118 (9pages)
- [39] H. Ishibashi, A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Geometric Isotope Effect on the N_2H_7^+ Cation and N_2H_5^- Anion by Ab Initio Path Integral Molecular Dynamics Simulation", ChemPhysChem (Communication), 査読有, 9, 2008, 383--387
- [40] Y. Maruyama, K. Hongo, M. Tachikawa, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, "Ab initio interpretation of Hund's rule for the methylene molecule: Variational optimization of its molecular geometries and energy component analysis", Int. J. Quant. Chem. 査読有, 108, 2008, 731--743
- [41] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, "Analytical optimization of exponent values in protonic and deuteronic Gaussian-type functions by elimination of

translational and rotational motions from multi-component molecular orbital scheme", Int. J. Quant. Chem. 査読有, 108, 2008, 472--481

〔学会発表〕（計 30 件）

〔図書〕（計 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔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

(2) 研究分担者

前園 涼 (MAEZONO RYO)

北陸先端科学技術大学院大学・情報科学研究科・講師

研究者番号：40354146

(3) 連携研究者

北 幸海 (KITA YUKIUMI)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・助教

研究者番号：40453047