

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21850022

研究課題名(和文) 新規「電子・核量子分子動力学法」の開発とプロトン移動反応への応用

研究課題名(英文) Development of electron/nuclear quantum molecular dynamics method

研究代表者

石元 孝佳 (ISHIMOTO TAKAYOSHI)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任助教

研究者番号：50543435

研究成果の概要(和文)：原子核(プロトン)の量子効果の顕な取り込みを可能とするための新規分子シミュレーション手法を開発するために、本研究では A.新規「電子・核量子分子動力学法」の開発、B.開発手法の有効性の検証と応用計算の課題に取り組んだ。本手法により、電子-プロトンのカップリングに関するより精密な記述が可能となり、骨格構造や電子状態の変化を含めたプロトン移動反応に対するより詳細な解析が可能となった。

研究成果の概要(英文)：To analyze the quantum effect of nuclei, i.e., proton, in a hydrogen bonding molecular systems, I focused on A, development of electron/nuclear quantum molecular dynamics method, B. application to the proton transfer chemical reaction. The developed method enables us to adequately treat the coupling between electron and proton. I clearly succeeded that detailed analysis of proton transfer chemical reaction with the geometrical relaxation and electronic structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,050,000	315,000	1,365,000
2010年度	1,050,000	315,000	1,365,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：計算化学、プロトン移動、量子化学、H/D 同位体効果、分子動力学

## 1. 研究開始当初の背景

水素原子は、最も軽い原子核(プロトン)を持つ原子であるために、プロトンの量子効果は他の原子核に比べて大きい。さらに水素は、その同位体である重水素との質量比が2倍もあるために、水素結合系誘電体の構造相転移温度 [Tokura et al., Nature Mater. 7, 357 (2008)] やタンパク質内の水素結合強度 [Liu et al., J.

Am. Chem. Soc. 130, 2428 (2008)]などで大きな H/D 同位体効果が報告されており、興味深い性質を有している。重水素置換による構造変化・電子状態変化が寄与しているこれらの現象を単純な水素と重水素の質量差だけで理論的に説明することは不可能である。

原子核の量子効果を直接取り扱うために、Born-Oppenheimer (BO) 近似の枠組みを超えた理

論の開発が盛んに行われている。Adamowicz らの提案した ECG (explicitly correlated Gaussian) 法 [例えば J. Chem. Phys. 126, 214305 (2007)] は高精度化という点では成功したが、計算コストに深刻な問題を含んでおり、 $H_2$  や BeH 程度の適用に限られている。一方、代表的な計算化学的手法の一つである分子軌道 (MO) 法において、立川らは、一粒子波動関数の概念を電子だけでなく、質量の軽いプロトンなどの原子核に拡張した多成分分子軌道 (MC\_MO) 法 [Int. J. Quantum Chem. 290, 437 (1998)] を提案した。しかし、取り扱うことのできる分子サイズが限られていること、実験値を十分に満足させる計算精度が得られないなど多くの問題があった。これまでに申請者は、原子核の基底関数、相関効果を頭に取り込んだ計算手法を開発することで、MC\_MO 法をさらに発展させ、大規模系の取り扱いと高速・高精度計算を実現した。この MC\_MO 法による応用計算で、プロトンの量子性が電子状態と強くカップリングしていることを明らかにした [例えば Ishimoto et al., J. Chem. Phys. 128, 164118 (2008)]。また開発手法の具体的な応用を通じて、重水素置換により水素結合が弱くなる Ubbelohde 効果は、デュートロンの波動関数の局在化によることを理論的に初めて明らかにした。

電子とプロトンの運動がカップリングしている現象としては、水素結合とプロトン移動が広く知られている。特にプロトン移動は最も基本的な化学反応というだけではなく、生体内反応や物性物理学においても重要性を持っている。プロトン-電子カップリングを解析するための先駆的なシミュレーション方法としては、牛山らによって「量子古典混合法」が提案されている [例えば Ushiyama et al., Angew. Chem. 46, 587 (2007)]。これは電子の運動を量子力学で、原子核の運動を古典力学で時間発展させるという *ab initio* MD 法を拡張したアプローチである。プロトンの量子効果が電子状態と強く相関していることを考慮すると、プロトン-電子カップリングの取り扱いには、電子だけでなく、原子核に対しても量子力学的に記述することが必須である。つまり、電子・原子核の運動を同時に量子力学で時間発展させることで、プロトンの量子効果を直接考慮した新しい「電子・核量子分子動力学法」の開発が大きな課題であると申請者は認識した。その結果、プロトン-電子のカップリングが強い水溶液中でのプロトン交換反応や DNA 塩基対でのダブルプロトントランスファーにおける詳細な機構解明が期待される。

## 2. 研究の目的

本申請では、研究期間内に A. 新規「電子・核量子分子動力学法」の開発と B. 開発手法の有効性検証と応用計算を実行する。

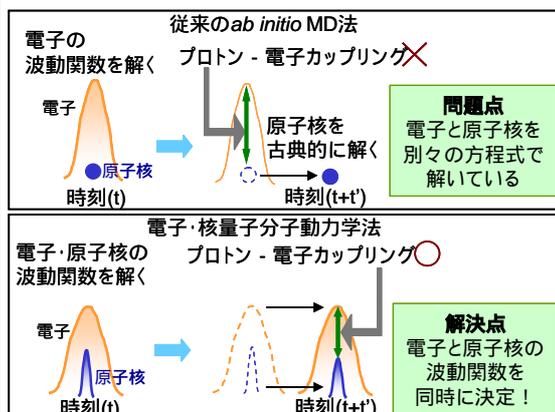


Fig.1 新規「電子・核量子分子動力学法」の概念図

## 3. 研究の方法

原子核 (プロトン) の量子効果の頭な取り込みを可能とするための新規分子シミュレーション手法を開発するために、本研究では、A. 新規「電子・核量子分子動力学法」の開発、B. 開発手法の有効性の検証と応用計算、の課題に取り組む。

## 4. 研究成果

### A. 新規「電子・核量子分子動力学法」の開発

本申請では、原子核の量子効果と動的過程の二つの取り扱いを同時に満足することが可能な電子・核量子分子動力学法を開発を実行した。今回開発した電子・核量子分子動力学法は、非経験的分子軌道計算として、多成分分子軌道 (MC\_MO) 法を採用した。従来の Born-Oppenheimer 流の断熱近似 (電子と原子核) ではなく、MC\_MO 法を利用することで、任意の基準で相対的に軽い粒子 (例えば電子とプロトン) と重い粒子 (それ以外の原子核) とに断熱近似し、任意の粒子の量子効果の直接的な取り込みを実現した。今回は、水素・重水素置換に伴う同位体効果の詳細な解析のため、プロトンに加えて重水素原子核 (デュートロン) の量子効果の取り扱いを可能にした。本申請で開発する電子・核量子分子動力学法では MC\_MO 法で重い粒子として取り扱われた原子核に対し、分子動力学法の一つである Verlet 法により、実時間発展を計算した。MC\_MO 法で、電子・プロトンの波動関数に含まれる軌道中心を最適化することで、重い原子核の作る新たな場の中で最良な電子・プロトンの波動関数と軌道中心を求めることが可能になった。この MC\_MO 計算と MD 計算を繰り返すことで、プロトンの量子効果と電子とのカップリングを同時に直接考慮した新規計算手法を開発した。

### B. 開発手法の有効性検証と応用計算

様々な応用計算のうち、具体的に  $\text{H}_2\text{O}$  分子と  $\text{H}_3\text{O}^+$  からなる  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  およびそれらの重水素・三重水素置換体 ( $\text{D}_5\text{O}_2^+$ 、 $\text{T}_5\text{O}_2^+$ ) を計算対象として取り上げ、プロトン(水素)移動反応におけるプロトンの量子効果の解明と、H/D 同位体効果の解析を実行し、動的過程におけるプロトンの量子性の役割とプロトン-電子カップリングへの影響について検討した。電子の基底関数には 6-31G(d, p)、プロトン・デューテロンの基底関数には [1s]GTF を設定した。全ての分子力学計算は MP2 レベルの MC\_MO 計算に基づき実行し、数値積分には速度 Verlet 法を採用した。

まず、構造の違いを明らかにするために、 $\text{H}_5\text{O}_2^+$  と  $\text{D}_5\text{O}_2^+$  の最安定構造を解析した。図 2 には  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  と  $\text{D}_5\text{O}_2^+$  の最安定構造を示す。

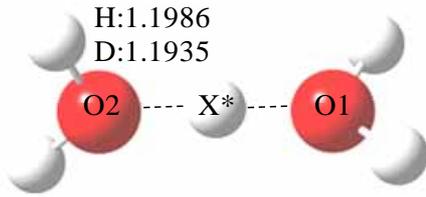


Fig. 2  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  と  $\text{D}_5\text{O}_2^+$  の最安定構造

酸素間の H, D はともに酸素間の中央に位置していることが分かる。水素結合した  $\text{O}\cdots\text{H}$  距離は  $\text{O}\cdots\text{D}$  距離よりも 0.005 Å 長く、非調和性による構造変化が MC\_MO 法により柔軟に記述で出来て

いることが分かる。これらの最安定構造の違いに関する知見に基づき分子動力学計算を実行した。図 3 には酸素間距離 ( $\text{O}\cdots\text{O}$ )、 $\text{O}\cdots\text{H}$  間距離の差、酸素間のプロトンに設定した [1s]GTF 中の軌道指数 ( $\alpha$ ) 値のトラジェクトリーを示す。ここで軌道指数とはプロトンの波動関数の広がりを表す指標であり、 $\alpha$  が大きい時波動関数は局在化していることを意味する。酸素間距離が伸びるとプロトンの波動関数は非局在、逆に酸素間が短くなるとプロトンの波動関数は局在化しており、酸素間の伸縮振動とプロトンの波動関数の広がりには密接な関係があることが分かる。 $\text{D}_5\text{O}_2^+$ 、 $\text{T}_5\text{O}_2^+$  の酸素間距離は  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  よりも短くなっており、幾何学的な同位体効果が分子動力学計算に反映していることが明らかになった。また、プロトンよりもデューテロンやトリトンにより大きな軌道指数をもっていることから、プロトンよりも局在化した空間分布を有していることがわかった。

本申請で開発した手法は、世界に先駆けた実用的かつ革新的な新規理論となることが期待できる。また、プロトンだけでなく、デューテロンや、ミューオン、陽電子などへの拡張が可能で、様々な粒子の量子効果を取り扱うことができる。本手法は、原子核の時間発展を解析することで、従来の静的な効果だけでなく、原子核の量子効果の動的な描像を初めて明らかとする点も特色である。その成果として動的過程にお

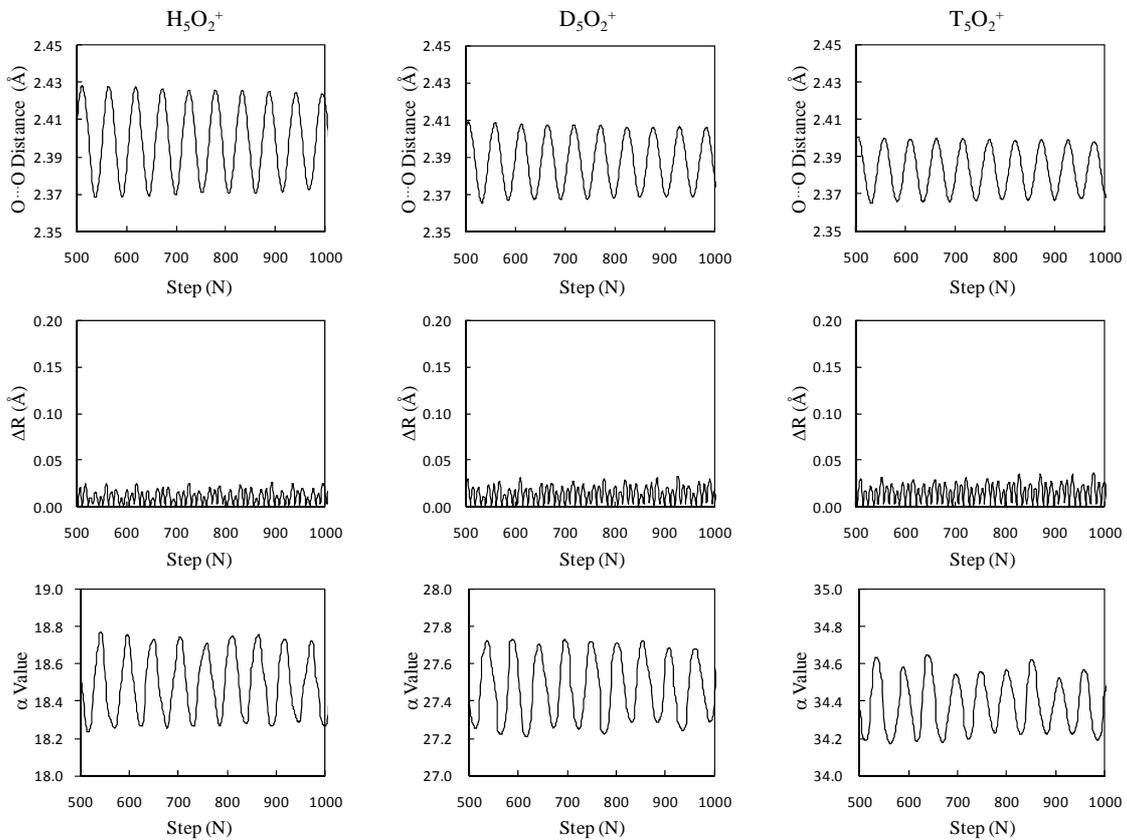


Fig. 3  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ 、 $\text{D}_5\text{O}_2^+$ 、 $\text{T}_5\text{O}_2^+$  のトラジェクトリー

けるプロトンの量子効果とプロトン-電子カップリングに対する新しい物理現象の抽出が期待できる。また、本手法により得られるプロトンに対する新たな知見を、学会・論文等で広く世界中の研究者に提示することで、基盤的研究への貢献も期待される。さらに、本手法による解析では、水素結合やプロトン(水素)移動反応に内在する性質の解明が可能である。本申請での開発手法は、近年クリーンエネルギー源として注目されている水素吸蔵物質の設計や水素社会実現に向けた材料開発に、理論化学により効果的な指標を与えることが可能であり、幅広い応用が期待できる。

#### 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3件)

Takayoshi Ishimoto, Michihisa Koyama, Molecular dynamics simulation based on the multi-component molecular orbital method: Application to H502+, D502+, and T502+, Chemical Physics, 392, 166, 2012. (査読あり)

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Optimized Molecular Exponents on Gaussian Basis Sets for Hybrid Orbitals of Hydrocarbon Molecules, Journal of Computer Chemistry, Japan, 9, 15, 2010. (査読あり)

Takayoshi Ishimoto, Masanori 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, Journal of Computer Chemistry, Japan, 9, 1, 2010. (査読あり)

[学会発表] (計4件)

Takayoshi Ishimoto, Molecular dynamics simulation with nuclear quantum effect, The 4<sup>th</sup> French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry, Fukuoka, March, 2012.

石元孝佳、刘世学、古山通久、水素の量子性を考慮した分子動力学計算、第108回触媒討論会、北海道、9月、2011年

Takayoshi Ishimoto, H/D isotope effect in hydrogen bonds by direct treatment of nuclear quantum effect, Asian, International Symposium, Tokyo, March, 2011

石元孝佳、水素科学のための量子化学計算、産業技術数理研究センター、福岡、9月、2009年

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

石元 孝佳 (ISHIMOTO TAKAYOSHI)  
九州大学・稲盛フロンティア研究センター・  
特任助教

研究者番号：50543435

##### (2) 研究分担者

なし