

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350010

研究課題名(和文)量子多成分系分子理論システムの構築およびプロトニクス・ポジトロニクスへの展開

研究課題名(英文)Development on the integrated system of quantum multi component molecular theories and its application to protonics and positronics

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円、(間接経費) 4,650,000円

研究成果の概要(和文)：これまで我々は、従来の第一原理計算だけでは取り扱えない未知の領域を研究対象とするために、様々な多成分系分子理論を展開してきた。本研究では、(1)量子多成分系分子理論システムを構築した。具体的には、高精度・大規模系に適用できる手法を開発すると同時に、効率的並列計算のためのシステムを実装した。それにより、(2)高精度・大規模計算を実現した。具体的には 水素・陽子が関わるプロトニクスや 陽電子が関わるポジトロニクスに対して基盤情報を与えた。

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 (or positron) quantum-mechanically: Quantum multi-component molecular orbital, density functional theory, quantum Monte Carlo, and ab initio path integral methods. In this project, (1) we have developed the integrated system of quantum multi component molecular theories, that is, (i) development on the theories for more accurate and much larger systems and (ii) implementation for efficient parallel computing. Then, (2) we have applied (i) protonics and (ii) positronics systems.

研究分野：基礎化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：量子多成分系分子理論 プロトニクス ポジトロニクス 量子モンテカルロ法 経路積分シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

これまで我々は、従来の第一原理計算だけでは取り扱えない未知の領域を研究対象とするために、様々な多成分系分子理論を展開し、水素の量子揺らぎや陽電子化合物に関する多くの知見を得ることに成功してきた。

水素は今 21 世紀の中心課題であり、我々が逸早く着目し続けてきた水素原子核の量子揺らぎについても、広汎な分野にわたり認識されつつある。これまで申請者は水素系の量子シミュレーション技術を通し、水素系に対する様々な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充分な解明には至っていない。

陽電子(e+, 電子の反物質)においても、申請者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が、必ずしも分子レベルで十分に解明されているとは言えない。

また、我々が構築してきた第一原理多成分系分子理論においても、異種粒子間の多体効果の取り込みや、汎関数に関する課題、また経路積分法においては大規模系に直接適用するのが困難であるという問題があった。

2. 研究の目的

そこで本申請課題では、量子多成分系シミュレーションを軸に、以下二点に焦点を絞って研究を遂行した。

(1)量子多成分系分子理論システムの構築: 具体的には、高精度・大規模手法を開発すると同時に、効率的並列計算のためのシステムを実装する。

(2)高精度・大規模計算の実現: 具体的には水素・陽子が関わるプロトニクスや陽電子が関わるポジトロニクスに対して基盤情報を与え、得られた結果を実験グループにフィードバックすることで、それら基盤技術の推進に寄与する。

3. 研究の方法

(1)量子多成分系分子理論システムの構築: 手法開発:

(A)量子多成分系 MO 法: 高精度・高速計算を実現するアルゴリズムを開発する。(B)量子多成分系 QMC 法: 高精度な物理量の算出のため、初期試行関数に多配置波動関数を導入する。

システム実装: 量子多成分系分子理論プログラムの統合を目指し、入出力を共通化すると共に、一時ファイルやライブラリー等のプラットフォームの共通化をはかる。

(2)高精度・大規模計算の実現:

プロトニクスへの展開: 水素結合クラスターの高精度計算を実現する。水素原子核の量子効果の影響、H/D 同位体効果を探る。

ポジトロニクスへの展開: 陽電子化合物における、陽電子吸着能(陽電子親和力、電子・陽電子の対消滅の寿命など)に関する、高精度計算を実現する。

4. 研究成果

(1)量子多成分系分子理論システムの構築: 主に高精度化を目的とし、以下の手法開発を行った。(A)量子多成分系 MO 法では、従来の CI 法の拡張(多成分行列要素の効率的な導出等)、および大規模計算を可能とするプログラムの実装を行った。(B)量子多成分系 QMC 法では、高精度物理量の算出のために、初期試行関数の拡張、および振動状態への適用拡張を行った。

システム実装として、量子多成分系分子理論プログラムの部分的な統合を図った。入出力部分の改良、部分的な共通化と共に、マニュアル整備も始めた。また、効率的並列化計算のため、特に経路積分に関する並列化を実装した。

(2)高精度・大規模計算の実現:

プロトニクスへの展開として、(1)で開発した量子多成分系 MO 法や経路積分分子動力学法を用いて、主に低障壁水素結合をターゲットとした高精度計算を実現した。水素原子核の量子効果の影響、H/D 同位体効果に焦点を絞り、いくつかの論文として報告した。以下、(A)プロトン化リシンに対する経路積分計算の研究成果を述べる。

(A)プロトン化リシンの経路積分計算 [文献 1 2]:

近年、低障壁水素結合(Low Barrier Hydrogen Bond; LBHB)は、Photoactive Yellow Protein のような生体分子の機能に影響を与えることが示唆されている。また、そのような特異的な水素結合を持つ分子の構造を正しく表現するには、温度効果及び原子核の量子効果の考慮が不可欠であると報告されている。図 1 に示すプロトン化リシン(LysH⁺)は分子内に LBHB をもつと示唆されており、本研究では低障壁水素結合をもつ LysH⁺の構造に関する温度効果及び原子核の量子効果の影響を解析した。

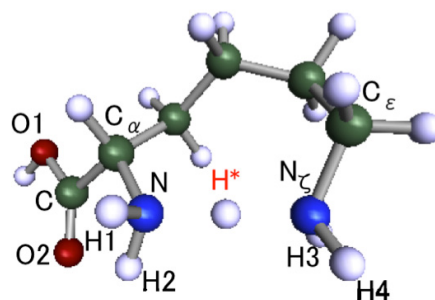


図 1. Schematic illustration of LysH⁺

LysH⁺の構造を図 1 に示す。H⁺の相対的な位置を評価するため、 $\delta H = R_{NH} - R_{N\epsilon H^+}$ というパラメータを定義する。 δH は正の値であれば H⁺が右側の N_ε に寄ることを意味する。図 2 に δH の一次元分布を示す。赤い実線は経路積分シミュレーション(Qm.)、黒い破線は古典核 MD(CI)、縦の一点鎖線は分子軌道

計算による平衡構造の値を表す。図 2 から、温度効果のみを考慮する古典核 MD ではダブルピークとなり、 H^+ はどちらかの窒素原子に局在することがわかった。一方、温度効果と原子核の量子効果を共に考慮する PIMD では一つの広がった分布をもち、 H^+ は窒素間に非局在化する。このことから、温度効果だけでなく原子核の量子効果を考慮して初めて $LysH^+$ の正しい構造が得られることを明らかにした。

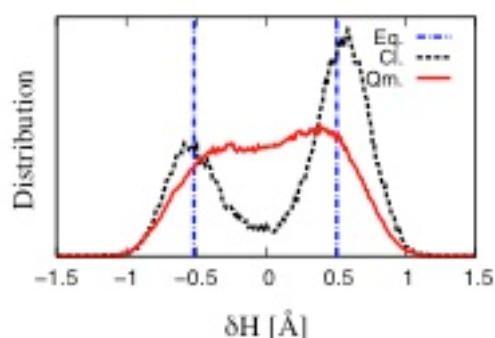


図 2. One-dimensional distribution of δH

ポジトロクスへの展開として、(1)で開発した量子多成分系 MO 法や量子多成分系 QMC 法を用いて、陽電子吸着能に関する高精度計算を、さらには振動状態を考慮した計算も実現し、論文として報告した。また、様々な陽電子化合物の計算を実現することに成功した。以下、アミノ酸分子への陽電子吸着の理論的解析の詳細を述べる。

(A) アミノ酸分子への陽電子吸着の理論的解析[文献 3 6]：

本研究ではアミノ酸分子の陽電子吸着能を明らかにすることを目的に、電子・陽電子を量子力学的粒子として取り扱うことのできる多成分分子軌道(MC_MO)法を用いて、20種類のアミノ酸分子の陽電子親和力(陽電子の束縛エネルギー、PA)を系統的に解析した。

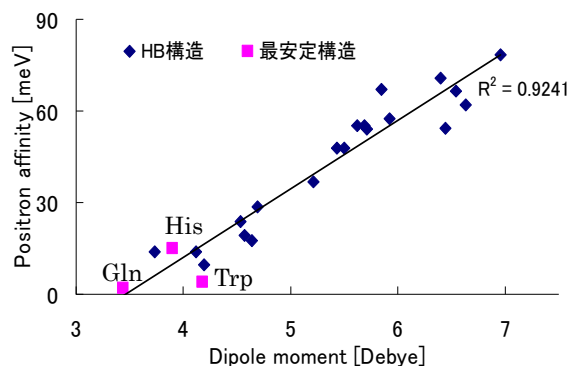


図 3 双極子モーメントと PA の

正の PA は、親分子が陽電子を束縛し安定化する事を意味する。本研究で解析した 20種類のアミノ酸分子では、最安定構造において正の PA が得られたのは、Trp、Gln、His の

みであった。一方、HB 構造においては、20種類全てのアミノ酸分子について正の PA が得られた。図 3 に正の PA が得られたアミノ酸分子の双極子モーメントと PA の関係を示す。この図より、アミノ酸分子への陽電子吸着では、双極子モーメントと PA の間に強い相関関係がある事がわかる。陽電子は双極子モーメントが大きな構造異性体に、より強く吸着されると考えられる。

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 57 件)

1. T. Oyamada and M. Tachikawa, "Multi-component molecular orbital study on positron attachment to alkali-metal hydride molecules: nature of chemical bonding and dissociation limits in $[LiH; e^+]$ ", Eur. Phys. J. D, (2014) in press.
2. T. Udagawa, T. Tsuneda, and M. Tachikawa, "Electron-nucleus correlation functional for multicomponent density-functional theory", Phys. Rev. A, (2014) in press.
3. Y. Kanematsu and M. Tachikawa, "Development of multicomponent hybrid density functional theory with polarizable continuum model for the analysis of nuclear quantum effect and solvent effect on NMR chemical shift", J. Chem. Phys., (2014) in press.
4. K. Yamada, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, "Accurate prediction of hyperfine coupling constants in muoniated and hydrogenated ethyl radicals: ab initio path integral simulation study with density functional theory method", J. Chem. Theor. Comput., (2014) in press.
5. Y. Kita and M. Tachikawa, "Theoretical investigation of the binding of a positron to vibrational excited states of hydrogen cyanide molecule", Eur. Phys. J. D, (2014) in press.
6. Y. Yamada, Y. Kita, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, "Quantum Monte Carlo and high-level ab initio molecular orbital investigation of dissociation channels of the positronic alkali-metal hydrides, $[XH; e^+]$ (X = Li, Na, and K)", Eur. Phys. J. D, (2014) in press.
7. Y. Oba and M. Tachikawa, "Theoretical investigation of a positron binding to aspartame molecule using the ab initio multi-component

- molecular orbital approach", *Int. J. Quant. Chem.*, (2014) in press.
8. Y. Kawashima and M. Tachikawa, "An Ab Initio Path Integral Molecular Dynamics Study of the Nuclear Quantum Effect on Out-of-plane Ring Deformation of Hydrogen Maleate Anion", *J. Chem. Theor. Comput.*, (2014) in press.
 9. T. Mashiko, K. Yamada, T. Kojima, S. Hiraoka, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Molecular dynamics and principal components analysis for a self-assembled nanocube in aqueous solution", *Chem. Lett.*, (2014) in press.
 10. T. Udagawa and M. Tachikawa, "Why is N...Be distance of $\text{NH}_3\text{H}^+\dots\text{DBeH}$ shorter than that of $\text{NH}_3\text{D}^+\dots\text{HBeH}$? Paradoxical geometrical isotope effects for partially isotope-substituted dihydrogen-bonded isotopomers", *J. Comput. Chem. (Communication)*, 35, 271-274 (2014).
 11. Q. Wang, K. Suzuki, U. Nagashima, M. Tachikawa, and S. Yan, "Geometric isotope effects on small chloride ion water clusters with path integral molecular dynamics simulations", *Chem. Phys.*, 426, 38-47 (2013).
 12. Y. Ogata, M. Daido, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on protonated Lysine with asymmetric low barrier hydrogen bond: ab initio path integral molecular dynamics study", *RSC Advances*, 3, 25252-25257 (2013).
 13. K. Koyanagi, Y. Takeda, T. Oyamada, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Positron-attachment to nonpolar or small dipole CXY (X, Y = O, S, and Se) molecules: Vibrational enhancement of positron affinities with configuration interaction level of multi-component molecular orbital approach", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 16208-16213 (2013).
 14. K. Koyanagi, Y. Kita, Y. Shigeta, and M. Tachikawa, "Binding of a Positron to Nucleic Base Molecules and Their Pairs", *ChemPhysChem (Communication)*, 14, 3458-3462 (2013).
 15. M. Daido, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect and temperature dependency on the hydrogen-bonded structure of base pairs", *J. Comput. Chem.*, 34, 2403-2411 (2013).
 16. 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*, 117, 5205-5210 (2013).
 17. 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.*, (2013) in press.
 18. 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.*, (2013) in press.
 19. 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*, 18, 5209-5220 (2013).
 20. K. Suzuki, M. Tachikawa, and M. Shiga, "Temperature dependence on the structure of Zundel cation and its isotopomers", *J. Chem. Phys.*, 138, 184307 (7pages) (2013).
 21. 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.*, 571, 23-27 (2013).
 22. 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.*, (2013) in press.
 23. 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 $\text{Cl}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1-4}$ ", *Chem. Phys.*, 419, 229-236 (2013).
 24. 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*, B27, 303-329 (2013).
 25. A. Koizumi, M. Tachikawa, and M. Shiga, "Quantum fluctuation and vibrational dynamics of aqueous Cu^+

- and Ag⁺ clusters ", Chem. Phys., 419, 44-49 (2013).
26. Q. Wang, K. Suzuki, U. Nagashima, M. Tachikawa, and S. Yan, "Semiempirical investigations on the stabilization energies and ionic hydrogen-bonded structures of F(H₂O)_n and Cl(H₂O)_n (n=1-4) clusters", J. Theoret. Appl. Phys. (2013) in press.
 27. 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., 419, 50-53 (2013).
 28. 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., 555, 84-86 (2013).
 29. 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), 189, 169-177 (2012).
 30. T. Ishimoto and M. Tachikawa, "Theoretical Study on Isotope Effect for Phase Transition Temperature of Mixed K₃H_{1-x}D_x(SO₄)₂, Mixed (H_{1-x}D_x)₂SQ, Tritiated TKHS, and T₂SQ Crystals", Ferroelectrics , 433, 170-179 (2012).
 31. K. Suzuki, H. Ishibashi, K. Yagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Ab initio path integral molecular dynamics simulations of F₂H⁻ and F₂H₃⁺", Progress in Theoretical Chemistry and Physics , B26, 207-216 (2012).
 32. 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., 113, 397-400 (2012).
 33. 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., 113, 382-385 (2012).
 34. 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., 113, 125-129 (2012).
 35. 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., 14, 035004 (10pages) (2012).
 36. 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, 66, 121 (7pages) (2012).
 37. 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., 394, 46-51 (2012).
 38. 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. 130, 679-685 (2011).
 39. 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. 130, 1055-1059 (2011).
 40. 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, 115, 11486 - 11494 (2011).
 41. 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. 130, 1039-1042 (2011).
 42. M. Daido, A. Koizumi, M. Shiga, and

- M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on the hydrogen-bonded structure of guanine-cytosine pair", *Theor. Chem. Acc.* 130, 385-391 (2011).
43. 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.* 135, 054108 (5pages) (2011).
44. A. Koizumi, K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Ab initio path integral simulation of AgOH(H₂O)", *Int. J. Quant. Chem.* 112, 136-139 (2011).
45. J. Koseki, Y. Kita, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Theoretical study of the reversible photoconversion mechanism in Dronpa", *Procedia Comput. Sci.* 4, 251-260 (2011).
46. J. Koseki, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Molecular dynamics simulation for irreversible feature of green fluorescent protein before and after photoactivation", *Chem. Lett.* 40, 476-477 (2011).
47. 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*, 46, 376-382 (2011).
48. 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.* 975, 128-133 (2011).
49. M. Sugimoto, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on the dissociation energies of cationic hydrogen clusters", *Comp. Theor. Chem.* 975, 31-37 (2011).
50. 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.* 975, 9-12(2011).
51. 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), 134, 031101 (3pages) (2011).
52. 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.* 501, 238-244 (2011).
53. 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.*, 13, 2701-2705 (2011).
54. 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*, 509, 868-871 (2011).

他 3 件

〔学会発表〕(計 2 4 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔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

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

志賀 基之 (SHIGA MOTOYUKI)

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

長嶋 雲兵 (NAGASSHIMA UMPEI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・総括研究主幹

研究者番号：90164417