

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：22701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620013

研究課題名(和文)水素結合型強誘電体における同位元素効果の分子論的起源

研究課題名(英文)Origin

研究代表者

立川 仁典 (Tachikawa, Masanori)

横浜市立大学・大学院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) 3,000,000円

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にも適用可能な量子多成分系分子理論を構築し、最近では世界最高精度の精密計算を実現することに成功した。そこで本研究課題では、量子多成分系分子理論を大規模系に拡張することにより、水素結合型強誘電体における同位元素効果の分子論的起源を解明する。具体的には、水素結合型強誘電体として四角酸を計算対象とした。本手法を駆使することにより、重水素置換に伴う、水素の量子揺らぎ、有効ポテンシャル変化、構造変化、電子状態変化、を定量的に解析し、分子論的起源の解明に挑戦した。

研究成果の概要(英文)：Recently, we have developed some first-principles approaches for quantum multi-component systems including both electrons and nuclei quantum-mechanically: Multi-component molecular orbital (MC_MO), density functional theory (MC_DFT), quantum Monte Carlo (MC_QMC), and ab initio path integral molecular dynamics (PIMD) methods. In our research project, we have improved our quantum multi-component molecular simulation methods for the efficient sampling with parallel computing and have extended our method to much larger systems. We have applied our methods, especially path integral molecular dynamics method, to hydrogen-bonded ferroelectric systems such as squaric acid. We have analyzed nuclear quantum fluctuation, effective potential change, and geometrical H/D isotope effect.

研究分野：量子化学

キーワード：水素結合型強誘電体 量子多成分系分子理論 H/D同位体効果 四角酸 経路積分法

1. 研究開始当初の背景

結晶中に水素結合を持つ強誘電体、反強誘電体の多くは、軽水素(H)を重水素(D)に置換することで、構造相転移温度が著しく上昇する。しかしながら化学的に同じ性質のH/Dの間で、なぜ100K近くも相転移温度が変化するのか、その機構は未だ解明されていない。水素結合型強誘電体の同位元素効果についての歴史は古く、統計理論から帰結したSlater(1941)を初めとし、例えば(1)水素のトンネリングモデル、(2)幾何学的同位元素効果、(3)軽水素・重水素に属する電子数の違い、といった様々なモデルが提唱されてきた。

これに対して、最近、例えば第一原理計算による理論検証や、多くの実験的な検証も進められているが、未だ統一的な見解が得られていない。

2. 研究の目的

これまで申請者は、水素原子核の量子揺らぎにも適用可能な量子多成分系分子理論を構築し、最近では世界最高精度の精密計算を実現することに成功した。

そこで本研究課題では、量子多成分系分子理論を大規模系に拡張することにより、水素結合型強誘電体における同位元素効果の分子論的起源を解明する。本研究では、水素結合型強誘電体として四角酸を計算対象とする。また本手法を駆使することにより、重水素置換に伴う、水素の量子揺らぎ、有効ポテンシャル変化、構造変化、電子状態変化、を定量的に解析し、分子論的起源の解明に挑戦する。

3. 研究の方法

本研究課題では、これまで我々が構築してきた量子多成分系分子理論を用いた大規模計算を実現することで、水素結合型強誘電体の同位元素効果の解明という、萌芽的アイデアに挑戦した。研究の方法としては、量子多成分系分子理論の大規模化により、大規模計算手法、効率的サンプリング手法、階層的並列化システムを構築する。構築した手法を用いることにより、水素結合型強誘電体の同位元素効果の分子論的起源を解析する。

具体的には、四角酸を計算対象とし、クラスター計算による解析、大規模結晶系計算による解析を行う。以上により、重水素置換に伴う、水素の量子揺らぎ、有効ポテンシャル変化、構造変化、電子状態変化の観点から、相転移温度変化の分子論的起源を解明する。

4. 研究成果

研究成果として、温度効果、原子核量子効果(同位体効果)の両方を含む計算手法である、経路積分分子動力学法(PIMD)を用いて四角酸を解析した成果を報告する。

ポテンシャル計算には半経験的手法であるSCC-DFTBにdispersionを含めたものを用いた。150, 300, 600 Kの温度で、通常四角酸およびD置換体について、計6通りの計算を行った。計算には周期境界を用いており、プロトン移動のセルサイズ依存性を見るためにユニットセルの2倍のサイズのセルを用いて、ユニットセルサイズの周期構造とその2倍の周期構造を持つ水素結合鎖を比較した。PIMDの虚時間スライス数は温度ごとに、32, 16, 16とし、時間刻みは0.1 fsとした。

図1に本研究で得られた、それぞれの系の水素結合におけるプロトン移動頻度を示した。これは、虚時間サンプリングにおいてプロトンが遷移状態を跨いだ頻度をプロットしたものであり、位相空間におけるプロトン移動の密度分布を表す。図1のD体B方向に注目してみると、150Kでプロトン移動頻度がほぼゼロになっており、強誘電的な性質が見られる。一方で温度が上昇すると、プロトン移動頻度は劇的に上がり、常誘電的な性質を示すことがわかる。また、H体B方向では、D体B方向に比べて単純に頻度が上昇しており、予想される同位体効果が定性的に表現できている。ただし、周期境界のセルを二倍にしたA方向では、プロトン移動頻度が劇的に下がっており、現在のポテンシャル計算レベルでセルサイズを大きくしてモデルの精度を上げた場合、エントロピーなどの寄与に拠り、相転移温度はより高温にシフトすることが予想される。

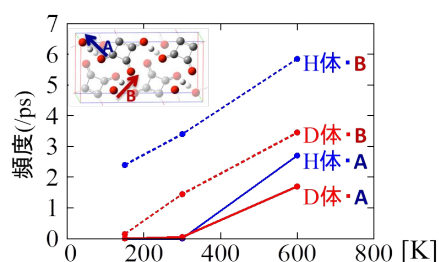


図1 経路積分分子動力学法を用いたプロトン移動頻度(遷移状態を跨ぐ構造と運動量の組み合わせの場合の数)の計算結果。A、Bはそれぞれ2、1ユニットセル周期境界条件を持つ構造による結果。横軸は温度。

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33件)

1. M. Nummela, H. Raebiger, D. Yoshida, and M. Tachikawa, "Positron Binding Properties of Glycine and Its Aqueous Complexes", *J. Phys. Chem. A*, in press (2016).
2. Y. Kanematsu, Y. Takano, and M. Tachikawa, "Inverse Ubbelohde Effect in the Short Hydrogen Bond of Photosystem II: Relation between H/D Isotope Effect and Symmetry in Potential Energy Profile", *J. Comput. Chem.*, in press (2016).
3. Y. Takeda, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Theoretical study of a positron-attachment to vibrational excited states for non-polar carbon disulfide molecule", *Eur. Phys. J. D*, in press (2016).
4. Y. Oba, T. Kawatsu, and M. Tachikawa, "Thermal Dependence on Structures of Muoniated and Hydrogenated Acetone Radicals", *AIP Conf. Proc.*, in press (2016).
5. M. Hashimoto, T. Ishimoto, M. Tachikawa, and T. Udagawa, "Analysis of exponent values of Gaussian-type functions on quantum protons and deuterons in charged or polarized systems", *Int. J. Quant. Chem.*, in press (2016). (表紙に採択)
6. M. Tachikawa, "Positron-attachment to small molecules: Vibrational enhancement of positron affinities with configuration interaction level of multi-component molecular orbital approach", *AIP Conf. Proc.*, 1702, 090038 (4pages) (2015). DOI: 10.1063/1.4938847
7. Y. Kanematsu, H. Kamikubo, M. Kataoka, and M. Tachikawa, "Vibrational analysis on the revised potential energy curve of the low-barrier hydrogen bond in photoactive yellow protein", *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 14, 16-19 (2015). DOI: 10.1016/j.csbj.2015.10.003
8. Y. Kanematsu, Y. Kamiya, K. Matsuo, K. Gekko, K. Kato, and M. Tachikawa, "Isotope effect on the circular dichroism spectrum of methyl -D-glucopyranoside in aqueous solution", *Scientific Report*, 5, 17900 (5pages) (2015). DOI: 10.1038/srep17900
9. Y. Ogata, Y. Kawashima, K. Takahashi, and M. Tachikawa, "Theoretical vibrational spectra of OH-(H₂O)₂: Effect of quantum distribution and vibrational coupling", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 25505-25515 (2015). DOI: 10.1039/C5CP03632A
10. T. Udagawa, K. Suzuki, and M. Tachikawa, "Multicomponent molecular orbital-climbing image-nudged elastic band method to analyze chemical reactions including nuclear quantum effect: Application to hydrogen transfer reaction", *ChemPhysChem*, 16, 3156-3160 (2015). DOI: 10.1002/cphc.201500498
11. S. Watanabe, Y. Ogata, T. Kawatsu, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, "Effects of monohydration on an adenine-thymine base pair", *Theor. Chem. Acc.*, 134, 84 (12 pages) (2015).
12. T. Udagawa and M. Tachikawa, "H/D isotope effect on charge-inverted hydrogen-bonded systems: Systematic classification of three different types in H₃XH...YH₃ (X = C, Si, or Ge, and Y = B, Al, or Ga) with multicomponent calculation", *J. Comput. Chem.*, 36, 1647-1654 (2015). DOI: 10.1002/jcc.23978
13. Y. Kanematsu and M. Tachikawa, "Performance Test of Multicomponent Quantum Mechanical Calculation with Polarizable Continuum Model for Proton Chemical Shift", *J. Phys. Chem. A*, 119, 4933-4938 (2015). DOI: 10.1021/jp512877a
14. T. Udagawa and M. Tachikawa, "Why does deuterium substitution lead to the contraction of X...Pi distance? Origin of the reverse Ubbelohde effect in XH...Pi interaction", *Theor. Chem. Acc.*, 134, 24 (5 pages) (2015). DOI:10.1007/s00214-015-1633-7
15. K. Egashira, Y. Yamada, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Ferromagnetic spin coupling in the chromium dimer cation: Measurements by photodissociation spectroscopy combined with coupled-cluster calculations", *J. Chem. Phys.*, 142, 054309 (4pages) (2015). DOI: 10.1063/1.4907197.
16. Y. Kanematsu and M. Tachikawa, "Theoretical analysis of geometry and NMR isotope shift in hydrogen-bonding center of photoactive yellow protein by combination of multicomponent quantum mechanics and ONIOM scheme", *J. Chem. Phys.*, 141, 185101 (8pages) (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4900987>
17. Y. Ogata, Y. Kawashima, K. Takahashi, and M. Tachikawa, "Is the structure of hydroxide dihydrate OH-(H₂O)₂? : An ab initio path integral molecular dynamics study", *Theor. Chem. Acc.*, 134, 1582-1587 (2014). DOI: 10.1007/s00214-014-1587-1
18. N. Kungwana, Y. Ogata, S. Hannongbua, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect and temperature dependency on the hydrogen-bonded structure of 7-azaindole dimer", *Theor. Chem. Acc.*, 133, 1553-1562 (2014).
19. T. Udagawa, T. Ishimoto, and M. Tachikawa, "H/D isotope effect on structures, binding

- energies, and basis set superposition errors in F-(H₂O)_n (n = 1-3) clusters", *Chem. Phys.*, 441, 101-108 (2014).
20. M. Tachikawa, "Positron-attachment to acetonitrile, acetaldehyde, and acetone molecules: Vibrational enhancement of positron affinities with configuration interaction level of multi-component molecular orbital approach", *J. Phys.: Conf. Ser.*, 488, 012053 (7pages) (2014).
 21. T. Mashiko, K. Yamada, S. Hiraoka, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Molecular dynamics simulations of self-assembled nanocubes in methanol", *Mol. Sim.*, 41, 845-849 (2014). DOI: 10.1080/08927022.2014.940523
 22. K. Yamada, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, "Quantum simulation for muoniated and deuterated methyl radicals in implicit water solvent: combined ab initio path integral molecular dynamics and the polarizable continuum model simulation study", *Mol. Sim.*, 41, 832-839 (2014). DOI: 10.1080/08927022.2014.938070
 23. Y. Yamada, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Theoretical prediction of the binding of a positron to a formaldehyde molecule using a first-principles calculation", *Phys. Rev. A*, 89, 062711 (5pages) (2014).
 24. 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*, 68, 231-239 (2014).
 25. T. Udagawa, T. Tsuneda, and M. Tachikawa, "Electron-nucleus correlation functional for multicomponent density-functional theory", *Phys. Rev. A*, 89, 052519 (5pages) (2014).
 26. 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.*, 140, 164111 (7pages) (2014).
 27. 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.*, 10, 2005-2015 (2014). (表紙に採択)
 28. 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*, 68, 116-122 (2014).
 29. 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*, 68, 63-68 (2014).
 30. Y. Oba and M. Tachikawa, "Theoretical investigation of a positron binding to an aspartame molecule using the ab initio multicomponent molecular orbital approach", *Int. J. Quant. Chem.*, 114, 1146-1149 (2014). (表紙に採択)
 31. 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.*, 10, 153-163 (2014).
 32. T. Udagawa and M. Tachikawa, "Why is N...Be distance of NH₃H+...DBeH shorter than that of NH₃D+...HBeH? Paradoxical geometrical isotope effects for partially isotope-substituted dihydrogen-bonded isotopomers", *J. Comput. Chem. (Communication)*, 35, 271-274 (2014). (表紙に採択)
 33. K. Yamada, Y. Kawashima, and M. Tachikawa, "Muon-Electron Hyperfine Coupling Constants of Muoniated Ethyl Radical: a Path Integral Simulation Study with Semiempirical Molecular Orbital Method", *Chin. J. Phys.*, 52, 126-137 (2014).
- [学会発表](計9件)
1. Masanori Tachikawa (Invited), The International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2016 (ICCMSE 2016), in Athens, Greece, Metropolitan, 17-21/03/2016.
 2. Masanori Tachikawa (Invited), The Seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC7) @Kaohsiung, Taiwan, on 25-28 Jan., 2016.
 3. Yuki Oba, Tsutomu Kawatsu, and Masanori Tachikawa (Invited), International USMM &CMSI Workshop @Hongo Campus, TOKYO, (Japan), on 5-9 Jan., 2016
 4. Masanori Tachikawa (Invited), PACIFICHEM 2015, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 @Honolulu, Hawaii, (USA), on 15-20 Dec., 2015.
 5. Masanori Tachikawa (Invited), 6th JCS, International Symposium on Theoretical Chemistry @Smolenice Castle, Slovakia, on 11-15 Oct., 2015.
 6. Masanori Tachikawa (Invited), XIXth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics

- (QSCP-XIX), (Tamsui, Taipei, Taiwan, on 11-17, November, 2014).
7. Masanori Tachikawa (Oral contribution), 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2014), (Santiago, Chili, on 5-10, October, 2014).
 8. Masanori Tachikawa (Oral contribution), 9th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA 2014), (Badajoz, Spain, on 2-4, July, 2014).
 9. Masanori Tachikawa (Invited), 5th French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry, (Strasbourg, France, on 30, June – 1, July, 2014).

〔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

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

宇田川 太郎 (UDAGAWA TARO)
岐阜大学・工学部・助教
研究者番号：70509356

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

(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