

jh200004-NAH

分子性結晶における水素ダイナミクスと同位体効果の起源解明

立川 仁典 (横浜市立大学)

概要

本研究では、経路積分分子動力学(PIMD)プログラムと、固体や結晶の電子状態計算を可能とする第一原理計算法を効率的にリンクさせるためのプログラム開発を行った。このような HPCI に最適な並列プログラムを実装・使用することにより、水素を重水素に置換することで生じる大きな H/D 同位体効果の発現機構の解明を目指した。特に、本研究では有機性結晶である四角酸結晶を対象とした。四角酸結晶(H₂SQ)は二次元の水素結合ネットワークを形成しており、現在、注目を集めている。H₂SQ の水素結合構造に着目し、H₂SQ と D₂SQ における同位体効果について解析した。シミュレーションによる解析の結果、水素結合長は D₂SQ の方がより大きく変化する傾向にあることを見出した。

1. 共同研究に関する情報

(1) 共同研究を実施した拠点名
九州大学・情報基盤研究開発センター

(2) 共同研究分野
超大規模数値計算系応用分野

(3) 参加研究者の役割分担

全体統括：

立川仁典 (横浜市立大学)

PIMD プログラム開発とチューニング：

小林理 (横浜市立大学)

高木牧人 (横浜市立大学)

兼松佑典 (広島大学)

PIMD 計算実行と解析：

石元孝佳 (広島大学)

David Rivera Samuel Rocabaro
(横浜市立大学)

Albert Iskandarov
(横浜市立大学)

坂上弘輝 (横浜市立大学)

2. 研究の目的と意義

研究の目的

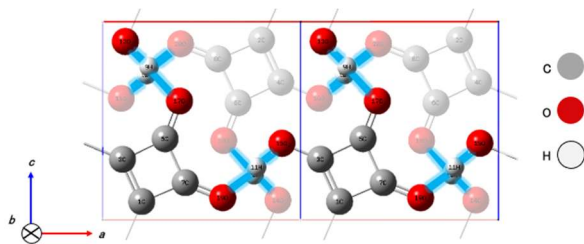
経路積分分子動力学(PIMD)プログラムと、固体や結晶の電子状態計算を可能とする第一原理計算法を効率的にリンクさせることにより、HPCI に最適な解析的並列プログラムを実装すること1つ目の目的とした。次に開発したプログラムを用いることにより、分子性結晶中の水素結合構造が引き起こす構造相転移や重水素に置換することで生じる大きな H/D 同位体効果の発現機構を明らかにすることを2つ目の目的として研究を行った。

研究の意義

『水素結合』は、自然界で最も単純な結合様式であるにもかかわらず、生体物質や水など我々の存在と深く関わっている。ところがこの水素結合の結合原理は未だに不明な部分が多く、これまでも不可思議な現象が数多く発見されている。特に分子性結晶中の水

素・重水素置換による構造相転移温度の著しい変化や水素結合構造の変化における H/D 同位体効果の解釈には、プロトンの量子力学的取り扱いが重要となる。

例えば四角酸(H₂SQ: C₄H₂O₄)結晶(図 1)では常温時には強誘電体であるが、温度上昇により反強誘電体へと相転移することが知られている。H₂SQ の二次元水素結合ネットワーク中の水素原子は、片方の酸素原子に結合した構造から相転移に伴って二つの酸素原子の中央に位置した構造に変化することが実験から見出されている(図 2)。また、結晶を構成する水素を重水素に置換した D₂SQ では、相転移温度が約 150K も上昇することが知られている。しかしながら、実験のみでは水素原子の振る舞いを直接解析することが困難である。そのため、この相転移温度に対する H/D 同位体効果の機構解明に至っておらず、理論計算を用いた解析が望まれている。



◆ 二次元の水素結合ネットワークを形成

図 1 四角酸結晶 (C₄H₂O₄)_n (H-SQ)

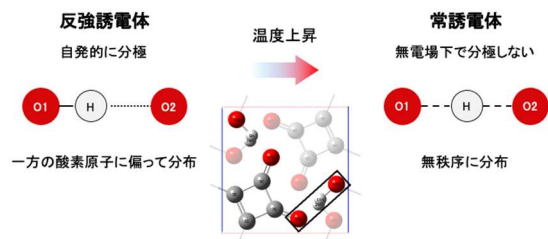


図 2 H-SQ は相転移で水素原子の位置が変わる。重水素化すると、相転移温度が 150°C も上昇する。このメカニズムは現在のところ不明。

3. 当拠点公募型研究として実施した意義

本研究では、我々がこれまで開発してきた独自理論手法をさらに発展させ、高精度化・大規模化計算を可能とする on-the-fly PIMD を開発することを目的としている。

PIMD では、従来の結晶系に対する第一原理計算では直接取り込むことの困難な水素の熱・量子揺らぎの効果を取り扱うことを可能とする手法である(図 3)。また、この手法を用いることにより、重水化された場合の量子効果がどのように変化するかについても、定量的に解析が可能となる。

PIMD では、図 4 に示すように、原子核の量子性を古典粒子の集まり(ビーズ)として実現することで、各ビーズの第一原理計算を独立に取り扱うことが可能となり、高い並列化効率が実現できる。このように PIMD は並列計算機システムの性能を最大限に引き出すことが可能である。本研究で開発を行った階層的並列プログラム on-the-fly PIMD では、PIMD 部分だけでなく、第一原理計算部分にも並列処理を採用することで高い並列化効率を維持し、大規模計算を実現することが可能である。

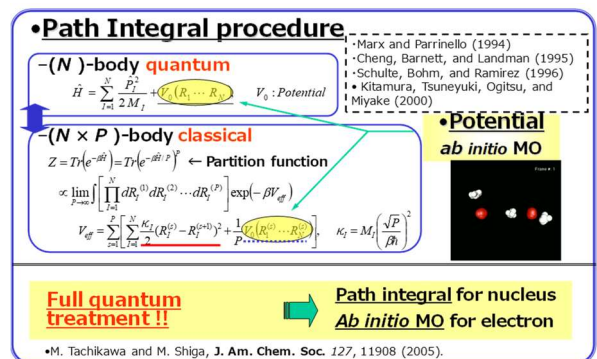


図 3. 第一原理経路積分法の概略 (複数の古典粒子の集まりで、量子揺らぎを表現)

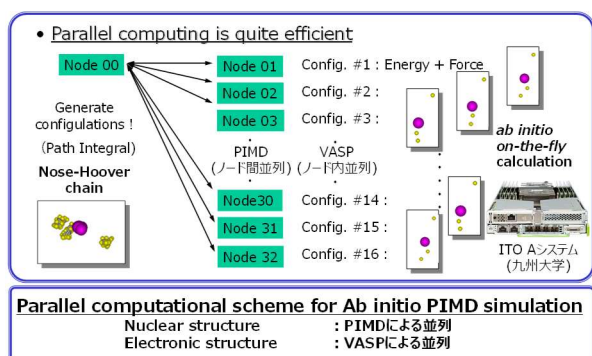


図 4. 第一原理経路積分法のアルゴリズム (経路積分と第一原理計算による階層的並列構造)

これまでに我々は、九州大学計算機システム ITO A において、第一原理計算プログラム VASP (Vienna ab-initio simulation package)を用いた大規模第一原理計算を実行した実績を有している。既に VASP は九州大学計算機システムに導入されているが、本研究では、さらなる高効率・大規模計算を実現するために、コンパイル時の最適化オプションの選別等、ITO A 計算機環境に最も適した条件での VASP の実行環境を整えている。よって、速やかに on-the-fly PIMD のテスト計算および応用計算に取り組むためにも、九州大学計算機環境を活用することが不可欠であった。以上のような観点から、本研究では、九州大学情報基盤研究開発センターにおいて、公募型共同研究を実施した。

4. 今年度の研究成果の詳細

計算機利用上の工夫

研究機関の前期(令和 4 月～7 月)には、開発プログラムの実装および大規模計算に対するテスト計算を実施した。我々は、九州大学情報基盤研究開発センターの ITO A において PIMD プログラムを移植した経験を有している。また、結晶系の電子状態計算に使用予定である VASP プログラムに関してもすでに同シ

ステムにおいて最大 32 ノード並列計算を実行した経験を有していた。加えて、PIMD と VASP を連結させたプログラムを ITO サブシステムの数ノードという小規模サイズではあるが、プログラム実装に着手していた。そのため、開発プログラムを 32 ノードで実行する際には、大きな問題は生じることなく研究計画どおりにプログラムの開発および簡単なテストを実施することが出来た。プログラムの開発後は PIMD-VASP プログラムにおいて、既存データでの結果検証と共に、並列化効率などの向上に向けたプログラムの改良に取り組んだ。

中期(令和 2 年 8～9 月)には、大規模計算の実行に向けたテスト計算を中心に取り組んだ。まずは計算モデルの単純な H₂SQ を例に大規模計算の安定的な動作確認と適切なシミュレーション条件の検証を行った。このテスト計算期間中に計算結果の不備等があればプログラムの再確認を行う予定であったが、大きな問題が生じることなく計画通りにシミュレーション・プログラムを用いた検証を実施することが出来た。

後期(令和 2 年 10 月～令和 3 年 3 月)では、具体的な応用計算に取り組んだ。大規模シミュレーションによって、H₂SQ/D₂SQ では大きな構造相転移温度の変化と水素/重水素の量子効果・温度効果の関係を調べるために、様々な条件下でシミュレーション計算を実施した。

シミュレーション研究を実施するために(最長 1 週間の計算時間制限のため)、1 週間ごとにリスタートして計算機資源を有効活用した。また、並列化に関する検討も事前に行い、十分な並列性能が得られるようチューニングした。しかしながら、VASP の計算時に、各ノードで初期構造に違いから収束時間にばらつきが見られることもあり、VASP の収束性の向上のための計算手法の適切な選択などが必要であった。本研究では、このような工夫を行うことによってシミュレーションを実施した。

これまでのシミュレーションではクラスターモデルのみの解析が多く、結晶全体の物性と水素結合の関係性が明らかではなかった。本研究により、結晶構造中の水素結合様式を直接取り扱うことが可能とするための基礎が構築できたと考えている。特に、本研究を通して、特異な伝導率の出現機構と水素ダイナミクスとの関係性を解明するための道筋について多くの事柄が明らかになってきた。

研究成果

これまでに経路積分分子動力学(PIMD)プログラムの開発および実装に取り組み、電子と核の全自由度を量子力学的に取り扱った高精度計算を実施している。この手法は原子核の量子揺らぎや温度効果を直接考慮することのできる有効な手法である。特に、水素の量子効果は低障壁型水素結合(LBHB)で極めて重要であることが指摘されている。例えば、森ら(東大)は分子性結晶である $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ において、世界最高温度での伝導度や重水素置換体での特異な絶縁体相転移を見出している(*Nat. Comm.*, 4, 1344 (2013)) が、分子論的な発現機構の解明には至っていない。この問題に対して、これまでに PIMD プログラムを用いて、 $\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ のクラスターモデルに対して開発手法を適用し、量子化学計算を行うことに成功している。このような計算結果から水素の量子効果や π - π 型分散力の寄与の重要性を見出したが、伝導性や相転移についてはより大規模な計算が必要となることも同時に判明した。

これまでの PIMD による量子化学計算には、孤立分子やクラスターなどの取り扱いを得意とする Gaussian などのプログラムを用いてきた。しかし、分子性結晶を取り扱うには VASP などの第一原理計算プログラムとの連結が必要である。しかしながら、数百原子を含む分子性結晶モデルの第一原理計算には大規模計

算環境が必要であるため、具体的に計算を進めるに至っていなかった。そこで、本研究では、九州大学・情報基盤研究開発センターの大型スパコンピュータを用いてシミュレーションの立場より現象解明を目指し、そのために必要となるプログラムの整備を行った。次に本研究で見出したサイエンスの成果について記載する。

本研究では、分子性結晶である四角酸(H_2SQ)を計算対象とし、結晶中に存在する低障壁水素結合により発現する特異な構造相転移温度における水素ダイナミクス、および顕著な H/D 同位体効果の機構解明に取り組んだ。

四角酸結晶は図 5 に示すような有機性結晶であり、二次元の水素結合ネットワークを形成している。本研究では、特に H_2SQ の水素結合構造に着目し、 H_2SQ と D_2SQ における同位体効果について解析を目指した。特に、本研究では、酸素・酸素間距離、酸素・水素間距離に注目して研究を実施した。以下、結果について記載していく。

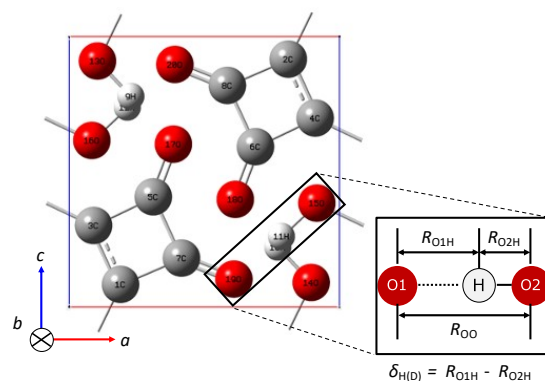


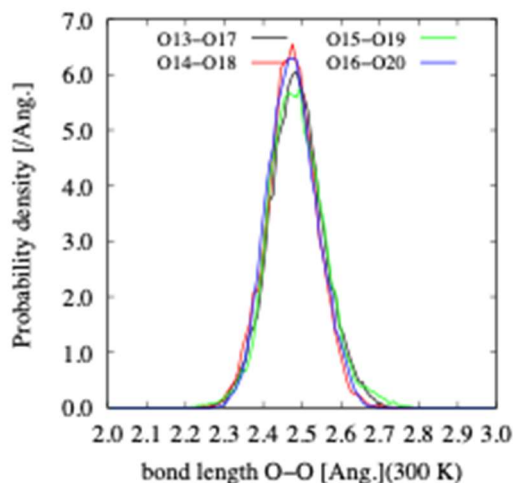
図 5. 四角酸結晶と水素結合部分パラメータ

多数のシミュレーションを行った結果、水素と重水素の違いを考察していくためには、水素(もしくは重水素)のみに注目するだけでは十分ではなく、周辺に存在する酸素等の原子にも着目していく必要があることが明らかになった。特に、水素と酸素の振る舞いについて温度を変化させたときに、シミュレーション中でどのように変化していくかに

ついて着目していくことが重要であることが判明した。

図 6 には、300K における酸素間の分布をまとめた。ここで、図 6a には H-SQ を、図 6b には重水素化された D-SQ の計算結果を示す。

a) H-SQ



b) D-SQ

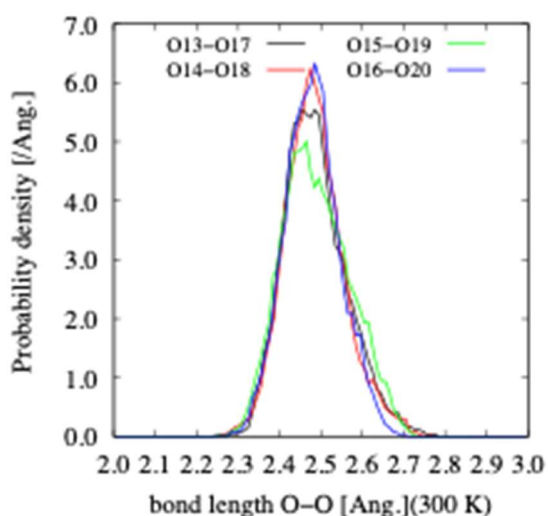
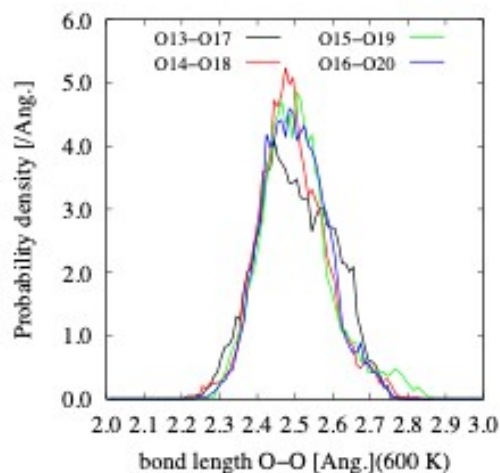


図 6 300K のときの酸素間距離の 1 次元分布。図中の a) は H-SQ のシミュレーションから得られた結果であり、b) は重水素化された D-SQ のシミュレーション結果から得られたものである。

また、温度の影響を調べるために図 6 には高温時(600K)における酸素間の分布をまとめた。

a) H-SQ



b) D-SQ

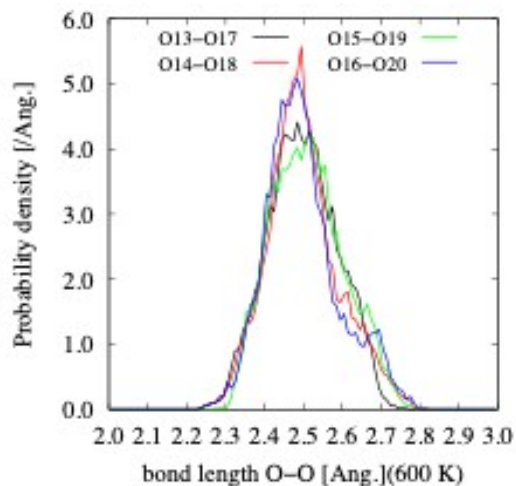


図 7 600K のときの酸素間距離の 1 次元分布。図中の a) は H-SQ のシミュレーションから得られた結果であり、b) は重水素化された D-SQ のシミュレーション結果から得られたものである。

図 6、図 7 から分かるように、通常の四角酸および重水素化された四角酸共に 600K の方が結合長の範囲が広く、結晶全体が高温になった影響を受けていることが分かる。ただし、水素と重水素との違いは明らかではなく、より詳細な解析が必要である。そこで、本研究では、 $\delta H(D)$ に注目して解析を行った。ここで、特に重要と考えられる 600K の結果について議論する。

図 8 には、600K における $\delta H(D)$ の分布をまとめた。ここで、図 8a は H-SQ を、図 8b は重水素化された四角酸(D-SQ)のシミュレーション計算から得られたものである。

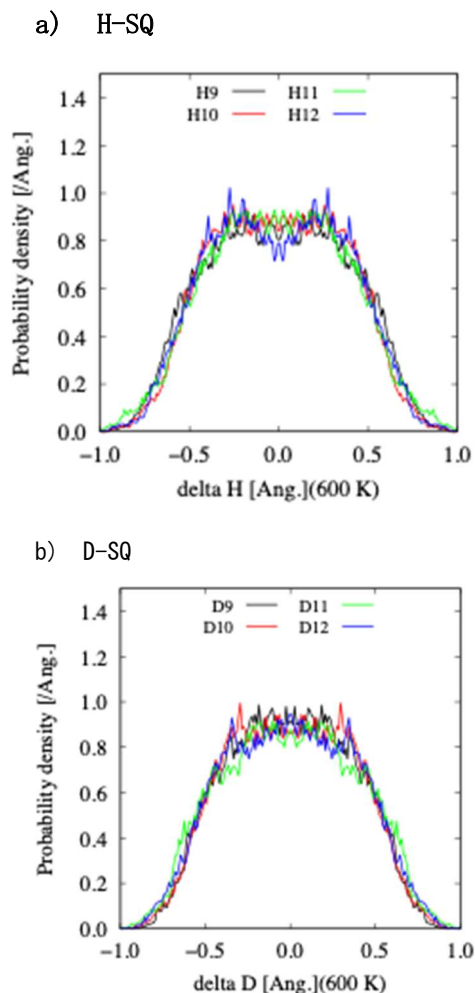


図 8 600K の $\delta H(D)$ ときの 1 次元分布。図中の a) は H-SQ のシミュレーションから得られた結果であり、b) は重水素化された D-SQ のシミュレーションから得られたものである。

図 8 から分かるように、600 K は酸素原子間の中央付近に H/D が分布し常誘電体の分布を定性的に再現していると考えられる。また、D の方が酸素原子間を広く分布しており、質量差により H の方が酸素原子間の中央に分布しやすいことが結果より示唆された。

これまでは 1 次元のみによる解析であったが、現象をより深く理解していくためには、

これらの物性値の関係性にも注目していく必要がある。そのため本研究では 2 次元分布による解析を実施した。

図 9 には、600K における PIMD 計算によって得られた二次元分布を示す。このような解析から、水素結合長は D2SQ のほうがより大きく変化する傾向にあることが分かる。また、H/D が中央に分布すると酸素-酸素間距離が短くなることも判明した。また、低温シミュレーションとの比較から、高温 (600K) 時の D-SQ の場合には、この傾向がより強いことを見出した。これらの振る舞いが重水素化による相転移温度の変化に影響を与えていると考えている。

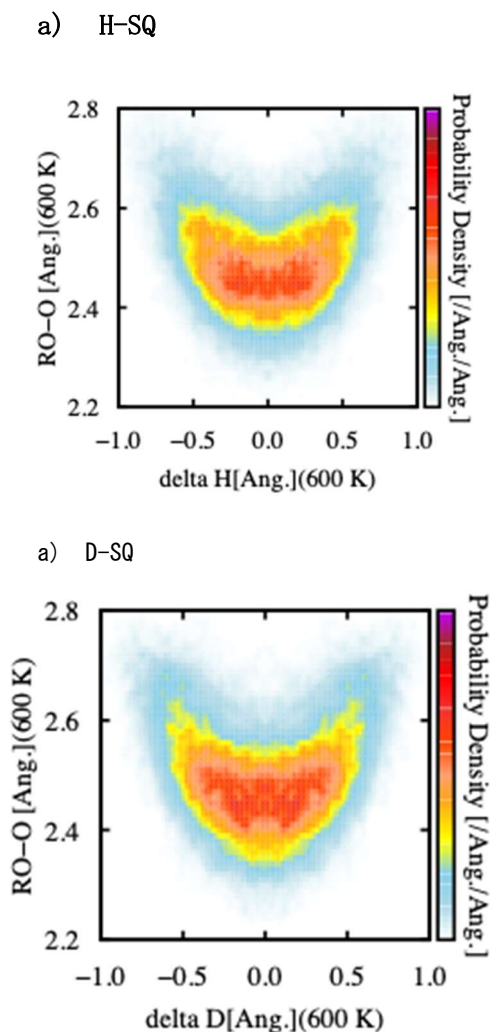


図 9. 600K における H₂SQ (左) と D₂SQ (右) の水素結合距離 (δ_{00}) と水素位置 ($\delta_{H/D}$) における二次元分布

5. 今年度の進捗状況と今後の展望

今年度の研究進捗については、研究計画において記載した九州大学・情報基盤研究開発センターが所有するスパコン上で動作する並列プログラムを整備し、四角酸のシミュレーションを実施することに成功した。

四角酸に関する長時間のシミュレーションを多数実施することにより、前節に示したように、低温時および高温時において、通常の四角酸と重水素化された四角酸で異なる振る舞いをするを明らかにした。この違いをより詳細に解析することにより、謎の多い分子結晶系での水素の量子力学的同位体効果現象を明らかにできると考えられる。本研究を実施することによって、そのための手法を整備し、研究を遂行するための道筋を構築できたと考えている。

このような研究を実施していくためには、PIMD のような並列性の高いアルゴリズムを採用するだけでは十分ではなく、実際のコンピュータ環境で動作することができる並列性の高いプログラムの開発も同時に行う必要がある。そのため、研究を遂行することは大変難易度の高いものになる。今回、九州大学・情報基盤研究開発センターが所有するスパコンを利用する機会が得られ、このような難易度の高い課題にトライすることが出来た。スパコン利用の申請が認められたことは、研究を遂行するために大きな助力となったと考えている。

本研究を遂行する上では、温度を変化させたシミュレーションを行う、多数とプロパティについて2次元分布等を用いて同時に解析する、といった事柄について良く検討することが重要であった。さらに研究を進めていくためには、このような多角的な解析が必要不可欠である。今後は、幅広い温度条件や複数のプロパティを同時に解析することによって、現象の解明に挑みたいと考えている。引

き続き大規模スパコンセンターによる支援が必要不可欠だと思われる。

6. 研究業績一覧（発表予定も含む。投稿中・投稿予定は含まない）

(1) 学術論文（査読あり）

2021

[1] Nuttapon Yodsin, Hiroki Sakagami, Taro Udagawa, Takayoshi Ishimoto, Siriporn Jungsuttiwong, and Masanori Tachikawa, "Metal-doped carbon nanocones as highly efficient catalysts for hydrogen storage: Nuclear quantum effect on hydrogen spillover mechanism", *Molecular Catalysis*, 504, 111486 (2021). DOI: doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111486

[2] Hiroki Sakagami, Masanori Tachikawa, and Takayoshi Ishimoto, "Theoretical study of the H/D isotope effect of CH₄/CD₄ adsorption on a Rh(111) surface using a combined plane wave and localized basis sets method", *RSC Advances*, 11, 10253-10257 (2021). DOI: 10.1039/D0RA10796D

2020

[3] Kazuaki Kuwahata and Masanori Tachikawa, "Nuclear quantum effect on the geometry of NH₄⁺(H₂O)", *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 93, 1558-1563 (2020). DOI: doi.org/10.1246/bcsj.20200120

[4] Shumpei Ito, Daisuke Yoshida, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa, "First-Principles Quantum Monte

Carlo Studies for Prediction of Double Minima for Positronic Hydrogen Molecular Dianion”, *J. Chem. Phys.*, 153, 224305 (6 pages) (2020). DOI: doi.org/10.1063/5.0022673

[5] Haruya Suzuki, Takuma Otomo, Ryusei Iida, Yutaro Sugiura, Toshiyuki Takayanagi, and Masanori Tachikawa, “Positron binding in chloroethenes: Modeling positron-electron correlation-polarization potentials for molecular calculations”, *Phys. Rev. A*, 102, 052830 (9 pages) (2020). DOI: doi.org/10.1103/PhysRevA.102.052830

[6] Yutaro Sugiura, Toshiyuki Takayanagi, Masanori Tachikawa, “Theoretical calculation of positron annihilation spectrum using positron-electron correlation-polarization potential”, *Int. J. Quant. Chem.*, 120, e26376 (5 pages) (2020). DOI: doi.org/10.1002/qua.26376

[7] Haruki Funahashi, Masanori Tachikawa, and Taro Udagawa, “Determining if reaction selectivity can be controlled by the H/D isotope effect in CH...O interactions”, *Org. Lett.*, 22, 9439-9443 (2020). DOI: doi.org/10.1021/acs.orglett.0c03351

[8] Hiroki Sakagami, Masanori Tachikawa, and Takayoshi Ishimoto, “Hydrogen/deuterium adsorption and absorption properties on and in palladium using a combined plane wave and localized basis set method”,

Int. J. Quant. Chem., 120, e26275 (5 pages) (2020). DOI: doi.org/10.1002/qua.26275

[9] Yutaro Sugiura, Haruya Suzuki, Takuma Otomo, Takaaki Miyazaki, Toshiyuki Takayanagi, and Masanori Tachikawa, “Positron-electron correlation - polarization potential model for positron binding in polyatomic molecules”, *J. Comput. Chem.*, 41, 1576-1585 (2020). DOI: doi.org/10.1002/jcc.26200

[10] Osamu Kobayashi, Kunihiro Noda, Naohiko Ikuma, Dai Shiota, Takayoshi Ishimoto, and Masanori Tachikawa, “Experimental and Computational Analyses of the Oxidation Mechanism of the Poly (arylsilane) Family as the Side Reaction During the Baking Process”, *J. Phys. Chem. C*, 124, 16149-16158 (2020). (Cover Image) DOI: doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02416

[11] Yusuke Ishida, Haruki Funahashi, Masanori Tachikawa, and Taro Udagawa, “Geometrical H/D Isotope Effect of Blue-shifting Dihydrogen-bonded Clusters”, *Chem. Lett.*, 49, 745-748 (2020). DOI: doi.org/10.1246/cl.200198

[12] Rathawat Daengngern, Osamu Kobayashi, Nawee Kungwan, Chanisorn Ngaojampa, and Masanori Tachikawa, “Nuclear quantum and H/D isotope effects on three-centered bonding diborane: Path integral molecular dynamics simulations”, *Int. J. Quant.*

Chem., e26179 (2020). DOI:
doi.org/10.1002/qua.26179

[13] Kuniaki Ono, Takayuki Oyamada, Yukiumi Kita, and Masanori Tachikawa, "Theoretical analysis of the binding of a positron and pair-annihilation in fluorinated benzene molecules", Eur. Phys. J. D, 74, 1-8 (2020). DOI: doi.org/10.1140/epjd/e2020-100538-3

[14] Yusuke Kanematsu, Hiroyuki S Kato, Shinya Yoshimoto, Akira Ueda, Susumu Yamamoto, Hatsumi Mori, Jun Yoshinobu, Iwao Matsuda, and Masanori Tachikawa, "A computational examination of the electric-field-induced proton transfer along the interface hydrogen bond between proton donating and accepting self-assembled monolayers", Chem. Phys. Lett., 741, 137091 (4 pages) (2020). DOI:doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137091

[15] Osamu Kobayashi, Tomoki Kato, Takako Mashiko, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda, and Masanori Tachikawa, "Computational simulation of the anion binding association mechanism contributed to rotation of pyrrole ring for dipyrrolyldiketone BF₂ complexes", RSC Advances, 10, 12013-12024 (2020). DOI: doi.org/10.1039/C9RA09285D

- (2) 国際会議プロシーディングス (査読あり)
- (3) 国際会議発表 (査読なし)
- (4) 国内会議発表 (査読なし)