

jh210006-NAH

大規模電子状態シミュレーションを用いた結晶系における 水素量子効果の研究 立川 仁典（横浜市立大学）

概要

水素(H)を重水素(D)に置換した分子は、通常の分子と異なった性質を示すことが報告されている。水の場合には、水素を重水素に置換することにより水分子間距離が長くなり、水素結合ネットワークがより柔らかい構造を取ることが知られている。このような H/D 同位体効果は分子だけでなく見られるものではなく、結晶系においても同様に確認されている。四角酸からなる分子性結晶系では、相転移温度が重水素置換によって大幅に上昇することが実験的に見出されている。本研究では、四角酸での相転移温度に対する H/D 同位体効果を調べるために、我々のグループによって開発が行われてきた経路積分分子動力学(PIMD)法によるシミュレーションを実施した。結果、H 原子の相対位置による解析から、核の量子効果を取り込む事で、O 原子間の中央付近に分布する常誘電体の振る舞いを取りやすくなる事を確認した。また、酸素間距離が短くなり、H 原子が O 原子間の中央付近に分布する傾向がより強くなることが分かった。さらに H 原子の協奏的な動きを確認した。

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

石元孝佳（広島大学）
David Rivera Samuel Rocabaro
（広島大学）
Albert Iskandarov
（横浜市立大学）
坂上弘輝（横浜市立大学）

- (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：

北幸海（横浜市立大学）

小林理（横浜市立大学）

高木牧人（横浜市立大学）

桑畑和明（横浜市立大学）

兼松佑典（広島大学）

PIMD 計算実行と解析：

島崎智実（横浜市立大学）

2. 研究の目的と意義

水素(H)を重水素(D)に置換された分子は、通常の分子と異なった性質を示すことが知られている。例えば水分子の場合、水素を重水素に置換することにより水分子間距離が長くなり、水素結合ネットワークがより柔らかい構造を取ることが報告されている。このような H/D 同位体効果は分子だけでなく、結晶系においても実験的に観測されている。例えば四角酸からなる分子性結晶系では、相転移温度が重水素置換によって大幅に上昇す

ることが見出されている。また金属表面への水素吸着・吸蔵現象においても、水素と重水素で異なった振る舞いが観測されることが報告されている。このような現象は、水素原子核自身の量子性に由来し、水素と重水素の質量差といった単純な事柄のみでは説明できない。

特に結晶系での量子状態に由来する水素・重水素の振る舞いについては理解が進んでいない。このような現象を解析していくには、水素の量子力学的取り扱いが必要不可欠である。そこで本研究では、結晶系での水素量子効果に着目し、大規模第一原理シミュレーションにより水素の量子的振る舞いを明らかにする。また、そのために必要となる大規模計算機向けのプログラム整備を行うことを目的として研究を行った。

3. 当拠点公募型研究として実施した意義

本研究プロジェクトでは、四角酸での相転移温度に対する H/D 同位体効果を調べるために、我々のグループによって開発が行われてきた経路積分分子動力学(PIMD)法を用いた。この手法を並列計算機向けにチューニングすることによって、孤立分子系と比較して計算コストが増大する結晶系のシミュレーションを実施した。

PIMD 法は確率論的に水素の量子効果を考慮するシミュレーション技法であり、高精度かつ効率的に量子性に由来する H/D 同位体効果を扱うことが出来る。特に、原子核の量子揺らぎに対する温度効果を顕に取り扱えることに大きな特徴がある。

我々は九州大学計算機システム ITOAにおいて大規模第一原理計算を実行した十分な実績を有している。例えば、高効率・大規模計算を実現するため、コンパイル時の最適化等、様々な工夫を施すことにより、計算機環境に最も適した VASP (Vienna ab-initio simulation package) の実行環境を整えてき

た。整備された大規模計算機環境を用いることにより、速やかにサイエンス的に重要な問題に取り組むことが出来る。このように、結晶系での水素量子効果を解明するためには、九州大学情報基盤研究開発センターにおいて研究を実施することが必要不可欠であった。

4. 今年度の研究成果の詳細

PIMD プログラムのチューニングおよびスパコン上でのテスト後は、分子結晶中での水素の同位体効果を調べるために、H₂SQ (図 1)を対象として次のようなモデルおよび計算条件を用いてシミュレーションを実施した。

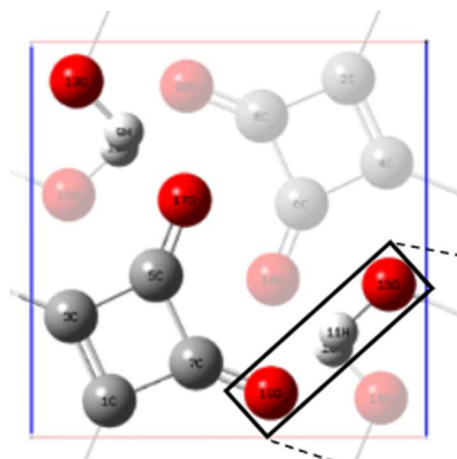


図 1. H₂SQ 分子結晶

(1) unit cell モデル

H(D)-SQ の実験における相転移温度が 373 K と 520 Kであることを考慮し、温度 150 K、300 K、600 Kにおいて、PIMD 計算を 100,000 step 行い、ビーズ数はそれぞれ 32、16、8 とした。比較のために原子核の量子効果を含んでいない分子動力学計算(CLMD)も 200,000 step 実行した。k 点は 3×3×3 とした。

(2) 2×1×1 super cell モデル

セルサイズ拡張に伴う水素結合の変化の検証を行なった。温度を 300 K とし、ビーズ数 16 で PIMD 計算を 30,000 step 行い、CLMD 計算を 50,000 step 実行した。k 点は 2×3×3 とした。

(1)と(2)のそれぞれの計算条件で、時間刻みは 0.1 fsec./step とし、温度制御には Massive Nosé-Hoover chain 法を用い NVT アンサンブルとした。電子状態計算には周期境界条件を用い、PBE 汎関数に基づく密度汎関数法 (DFT)により計算した。計算パッケージは、結晶などの周期系に対して広く使われる VASP 5.4.4 を用いた。まずは、unit cell モデルを用いた結果について議論する。

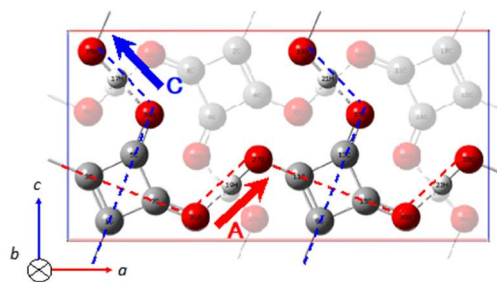


図 3 $2\times 1\times 1$ super cell における四角酸結晶の分子構造

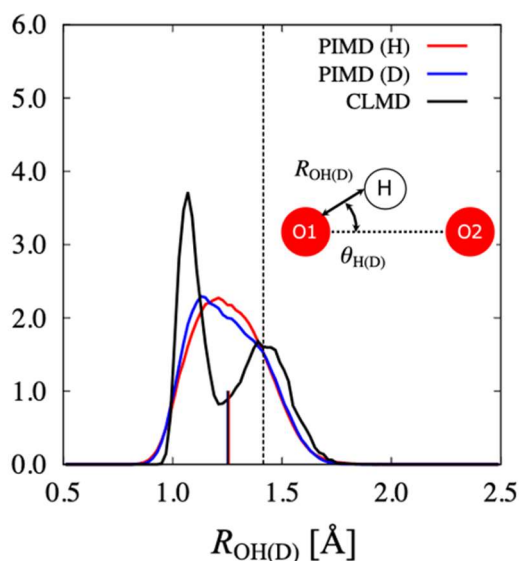


図 2 PIMD による H2SQ 中の水素・重水素の構造解析結果

図 2 には PIMD によって計算した量子効果を持つ水素および重水素が分子結晶中でどのような構造をとるのかについて、O-H 距離に着目してまとめたものである。また、比較のために水素を古典的に扱ったシミュレーション結果も示す。量子効果の取り扱いの有無により結果が大きく異なることが分かる。また、量子効果を持つ水素と重水素の結果も異なっている。

次に、 $2\times 1\times 1$ super cell モデル (図 3) を用いた解析を行った結果を記載する。このようなより大きなモデルを用いることにより、水素・重水素の量子効果のさらなる詳細な分析が可能となると考えられる。

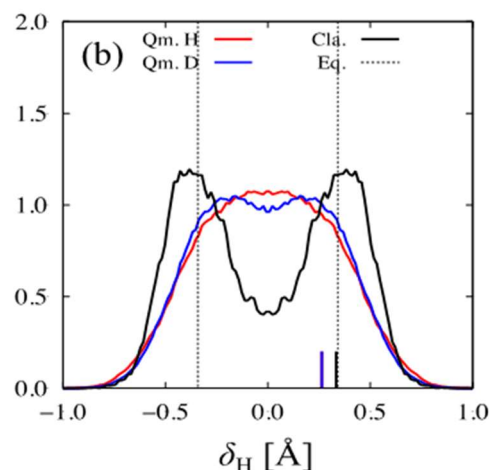
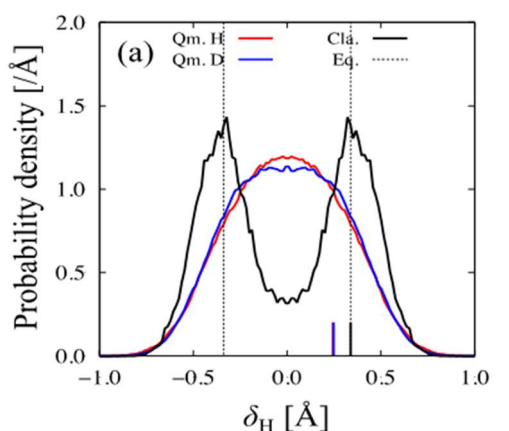


図 4 (a) A 軸方向および(b) C 軸方向における δ_H の一次元分布

$2\times 1\times 1$ super cell モデルに対する δ_H の一次元分布を図 4 に示した。(a)と(b)はそれぞれ、a 軸方向の δ_H と c 軸方向の δ_H を表している。(a)と(b)の Cla.に着目すると、a 軸の方が c 軸よりも一方に偏る傾向が強く、O 原

子間の中央には分布しにくい。一方、**Qm.**に着目すると、**a** 軸の方が **c** 軸よりも $\delta_H = 0$ 付近に分布しやすい。つまり、**Qm.**は **Cla.**の傾向と逆であり、cell を増やした **A** 軸の方がより **H** 原子が酸素原子間の中央に分布しやすいという結果が得られた。この結果を踏まえ、水素結合距離 R_{OO} と関連させると、**Qm.**では **a** 軸の方が **c** 軸より約 $0.05 \text{ \AA}$ 短いことが分かった。つまり、酸素原子間にある 2 つの極小点の距離は **a** 軸の方が短くなるため、**a** 軸の方が **c** 軸よりも $\delta_H = 0$ 付近に分布しやすい傾向が得られたと考えられる。

次に、**a** 軸方向にある 2 つの **H**, **D** 原子に対する δ_H の二次元分布を図 5 に示した。**Cla.**と **Qm.**いずれも右上がりの分布になっており正の相関がある。つまり、一方の **H** 原子が片側の **O** 原子に偏ると、それに伴い隣の **H** 原子も同じ側の **O** 原子に偏る協奏的な動きがあると示唆される。**Cla.**と **Qm.**を比較すると、**Cla.**は分布が左下と右上に局在しているのに対し、**Qm.**は局在せず一様に分布している。これは核の量子効果を取り込んだことで、2 つの **H** 原子が $\delta_H = 0$ 付近に分布しやすくなったことに起因すると考えられる。また、**C** 軸方向ではこのような相関は見られなかった。つまり、1 つの四員環炭素に関与した同じ方向の水素結合は、**H** 原子が協奏的に動くと考えられる。

これらの **PIMD** シミュレーション結果を詳細に解析にすることによって、量子効果による分子結晶中での水素の挙動が明らかにすることが可能となった。

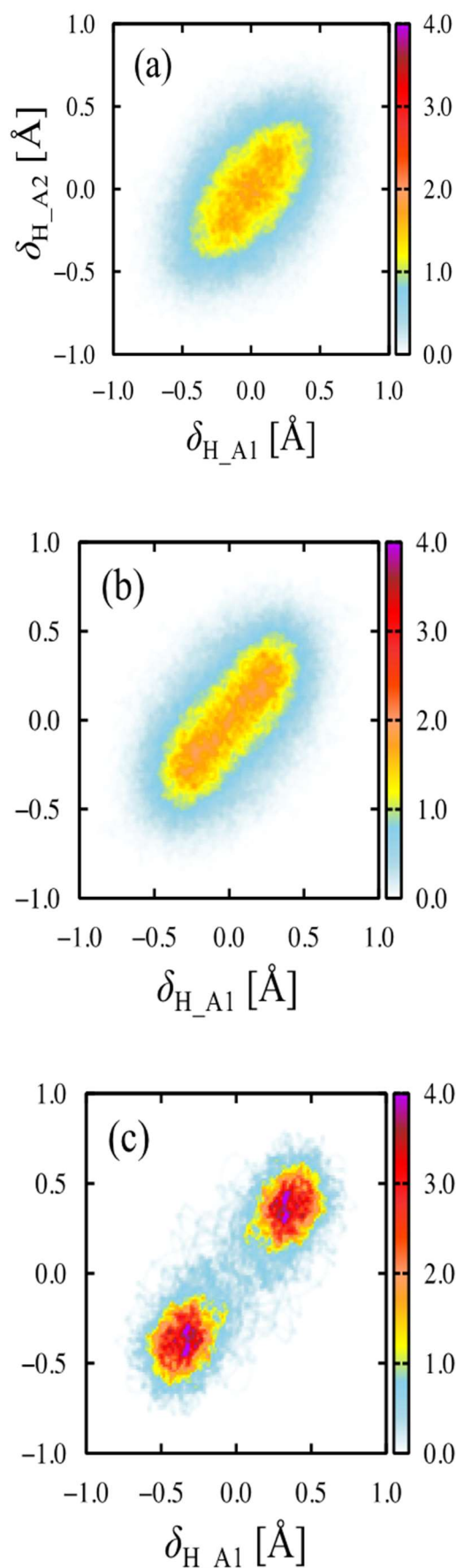


図 5 (a) **Qm.** **H**、(b) **Qm.** **D**、(c) **Cla.**における δ_H の二次元分布

5. 今年度の進捗状況と今後の展望

本研究では、PIMD 法を用いて H-SQ の相転移温度における H/D 同位体効果のメカニズム解明を目的とした。H 原子の相対位置の結果から、核の量子効果を取り込む事で、O 原子間の中央付近に分布する常誘電体の振る舞いを取りやすくなる事が確認された。また、cell を拡張する事で、cell が増えた方向の R_{OO} が短くなり、H 原子が O 原子間の中央付近に分布する傾向がより強くなる事が分かった。また、cell が増えた方向では H 原子の協奏的な動きを確認した。汎関数の改善やより大きな cell を用いることで、水素結合構造の定量的な再現が可能であると期待される。H2SQ/D2SQ では大きな構造相転移温度の変化が報告されている。ただし、詳細なメカニズムは明らかにされていない。そこで、今後は、様々な温度を設定した大規模シミュレーションを実施する。このようなシミュレーションをスパコン上で大規模に実施することによって、未だ謎の多い分子結晶系での水素の同位体効果の解明に挑む。

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)

[1] Taro Udagawa, Kazuaki Kuwahata, and Masanori Tachikawa, "Competitive nuclear quantum effect and H/D isotope effect on torsional motion of H_2O_2 : An ab initio path integral molecular dynamics study", **Comp. Theor. Chem.**, *1208*, 113542 (2022).

DOI: 10.1016/j.comptc.2021.113542

[2] Takuma Yamashita, Emiko Hiyama, Daisuke Yoshida, and Masanori Tachikawa, "Spontaneous radiative dissociation of the second bound state of positronium hydride", **Phys. Rev. A**, *105*, 012814 (2022).

DOI: 10.1103/PhysRevA.105.012814

[3] Kazuaki Kuwahata and Masanori Tachikawa, "Atomic mass dependence of the nuclear quantum effect in $NH_4^+(H_2O)$ ", **Chem. Phys.**, *553*, 111381 (2022).

DOI: 10.1016/j.chemphys.2021.111381

[4] Yuka Kimura, Yusuke Kanematsu, Hiroki Sakagami, David S Rivera Rocabado(+), Tomomi Shimazaki, Masanori Tachikawa, and Takayoshi Ishimoto, "Hydrogen/Deuterium Transfer from Anisole to Methoxy Radicals: A Theoretical Study of a Deuterium-Labeled Drug Model", **J. Phys. Chem. A**, *126*, 155-163 (2022).

DOI: 10.1021/acs.jpca.1c08514

[5] Kiriko Ishii, Tomomi Shimazaki, Masanori Tachikawa, and Yukiumi Kita, "Development of anharmonic vibrational structure theory using backflow transformation", **Chem. Phys. Lett.**, *787*, 139263 (2022).

DOI: 10.1016/j.cplett.2021.139263

[6] Ryusei Iida, Haruya Suzuki, Toshiyuki Takayanagi, and Masanori Tachikawa, "Contribution of vibrational overtone excitations to positron annihilation rates for benzene and naphthalene", **Phys. Rev. A**, *104*, 062807 (9 pages) (2021).

DOI: 10.1103/PhysRevA.104.062807

[7] Kazuaki Kuwahata and Masanori Tachikawa, "Path Integral Molecular Dynamics Study on $NH_4^+(H_2O)$ ", **Few-Body Systems**, *62*, 96 (2021).

DOI: 10.1007/s00601-021-01689-y

[8] Maya Ozaki, Daisuke Yoshida, Yukiumi Kita, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, "Positron Binding and Annihilation Properties of Amino Acid Systems", **ACS Omega**, *6*, 29449-29458 (2021).

DOI: 10.1021/acsomega.1c03409

[9] Masanori Tachikawa and Daisuke

Yoshida, "Theoretical Study For Positron Binding and Annihilation of Alcohol Clusters", **Few-Body Systems**, *62*, 48 (2021).

DOI: 10.1007/s00601-021-01636-x

[10] Takayoshi Ishimoto, Hiroki Sakagami, Yusuke Kanematsu, and Masanori Tachikawa, "H/D isotope effect between adsorbed water (H₂O, D₂O, and HDO) and H₂O- and D₂O-ice Ih(0001) basal surfaces based on the combined plane wave and localized basis set method", **Applied Surface Science**, *561*, 150100 (2021).

DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150100

[11] Tomomi Shimazaki and Masanori Tachikawa, "A theoretical study on solvatofluorochromic asymmetric thiazolothiazole (TTz) dyes using dielectric-dependent density functional theory", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, *23*, 21078-21086 (2021).

DOI: 10.1039/D1CP02047A

[12] Miku Furushima, Daisuke Yoshida, Yukiumi Kita, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, "Theoretical investigation of the enhancement of positron affinity by the vibration and dimerization of non-polar carbon disulfide", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, *23*, 21512-21520 (2021). (Cover Image and selected as "2021 PCCP HOT Articles")

DOI: 10.1039/D1CP02808A

[13] Taro Udagawa, Rhys B. Murphy(+), Tamim A. Darwish(+), Masanori Tachikawa, and Seiji Mori, "H/D isotope effects in keto-enol tautomerism of β-dicarbonyl compounds -importance of nuclear quantum effects of hydrogen nuclei-", **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, *94*, 1954-1962 (2021).

DOI: 10.1246/bcsj.20210083

[14] Nuttapon Yodsins(+), 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: 10.1016/j.mcat.2021.111486

[15] 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

- (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）
- (5) 公開したライブラリなど
- (6) その他（特許, プレスリリース, 著書等）