

研究課題別評価

1 研究課題名:

水素系量子シミュレーション技術の構築

2 研究者氏名:

研究員:立川仁典 (研究期間 H.15.10~H.19.3)

3 研究のねらい:

水素原子は陽子(プロトン)一個と電子一個だけから成る、周期表の中で最も単純な原子である。にもかかわらず、水素原子は水素結合やプロトン移動反応(もしくは水素移動反応)を通し、多彩な科学現象を引き起こす中心的な役割を担っている。水素は次世代エネルギーとしても期待されている。例えば水素吸蔵合金は水素利用の一翼を担っているが、金属への水素吸着・吸蔵過程の分子論的機構は未だ十分に解明されていない。質量二倍の同位体である重水素に着目すると、重水素置換による骨格構造の劇的な変化も興味深いトピックである。

このような水素を含む系(水素系)は、他の重原子と比べて原子核の質量が軽いため、室温であっても量子効果(量子揺らぎ)の寄与が大きい。しかしながら従来の第一原理計算だけでは、原子核自身を直接量子力学的に取り扱うことはできない。そこで本プロジェクトでは、電子だけでなく水素原子核自身の量子揺らぎも含めた、新たな「水素系量子シミュレーション技術の構築」を目的とした。具体的には、1. 水素原子核の量子効果を直接含めた計算手法の開発、2. 本手法と従来手法を融合させた高精度分子理論プログラムの作成、3. 本手法の具体的検証、である。特に、我々が初めて提唱した多成分系分子軌道法を、より高精度に、より大規模系に適用可能となるよう完成させる。本手法・プログラムにより、水素系が引き起こす様々な科学現象の起源を理論的に抽出し、分野を跨いだ横断的理解を目指す。

4 研究成果:

1. 水素原子核の量子効果を直接含めた計算手法の開発:

我々は現在までに、水素原子核の量子効果を含めた幾つかの手法を開発してきた。一つ目は多成分系分子軌道(Multi Component Molecular Orbital, MC_MO)法で、分子軌道の概念をプロトンなどの軽い粒子に拡張する手法である。二つ目は核の量子効果に経路積分法を用いる手法である。また、当初の計画には入っていなかったが、多成分密度汎関数(Multi Component Density Functional Theory, MC_DFT)法の開発も行った。以下、本プロジェクトで開発してきた、多成分系分子理論手法をまとめる。

1. 1. *ab initio* 多成分系分子軌道法の開発:

プロトンを量子力学的に取り扱う場合のハミルトニアンは、原子単位を用いると(1)式のようになる。

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{p=1}^{N_p} \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{p=1}^{N_p} \sum_{q>p}^{N_p} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{r_{ip}} \quad (1)$$

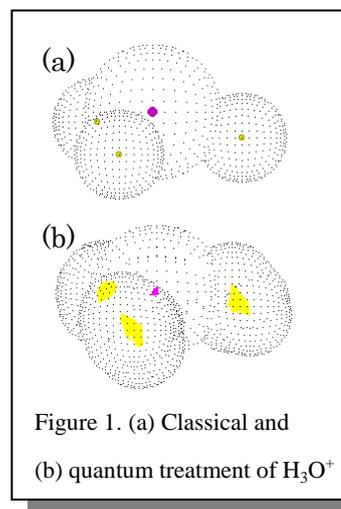
ここで添え字 $i(j)$, $p(q)$ はそれぞれ量子力学的に取り扱う電子とプロトンを表し、添え字 A は点電荷として扱う原子核を表す。

平均場近似(Hartree-Fock, HF)法: 全波動関数を電子波動関数とプロトン波動関数の積で表し、一粒子軌道に関する汎関数変分を施すことにより、通常の分子軌道法と同様に多成分系 Hartree-Fock (MC_HF)法を導くことができる。電子とプロトンに関する一粒子 Fock 方程式は、(2)式のように表される。

$$f_e^{HF} = h_e + \sum_e^{N_e} (J_e - K_e) - \sum_p^{N_p} J_p, f_p^{HF} = h_p + \sum_p^{N_p} (J_p - K_p) - \sum_e^{N_e} J_e \quad (2)$$

電子とプロトンに対して基底関数を導入すると、多成分系 Roothaan 方程式が得られる。その行列方程式を繰り返し解くことにより、エネルギーと波動関数を求めることができる。

MC_MO 法では、電子だけでなく核をも量子力学的に取り扱うため、平均場近似を超えるには、いわゆる「電子相関」だけでなく、「核-電子相関」といった異なる粒子間の多体効果が必要となる。これらの多体効果を取り込むために、配置間相互作用法、摂動法を適用した。



配置間相互作用(Configuration Interaction, CI)法: 多成分系 CI(MC_CI)法では、全波動関数を、電子励起配置とプロトン励起配置の積の線形結合で表す。そのため線形結合パラメータ(CI 係数)を変分的に決定するには、電子励起配置と共にプロトン励起配置も考慮した行列要素を作成し、その対角化を行う必要がある。本研究では、多成分系 CI 行列要素の作成に、①各励起配置パターンに応じた行列要素の直接書き下し、および②系統的に行列要素を求めるための GUGA 手法の応用、を試みた。MC_CI 法の利点として、基底状態だけでなく励起状態も同時に求められるという点が挙げられる。さらに本研究においては、CI 係数と同時に MO 係数も同時に最適化する、多成分系多配置 SCF 法も導入した。

多体摂動(Many Body Perturbation Theory, MBPT)法: 多成分系 MBPT(MC_MBPT)法は、(1)式的全ハミルトニアンと(2)式で定義される有効ハミルトニアンとの差を摂動として扱う手法である。本プロジェクトでは、多成分系における各摂動次数における基本的な定式化とプログラム開発を行った。例えば二次摂動の場合、電子相関として通常の二電子励起配置の寄与だけでなく、核・電子相関として一電子一核励起配置といった寄与が新たに必要となる。

1. 2. 多成分系密度汎関数法の開発:

大規模系に対して、より少ない計算時間で効率良く多体効果を取り込むためには、密度汎関数法が有効であると考えた。そこで当初の計画予定には入っていなかったが、多成分系密度汎関数(MC_DFT)法、および多成分系 Hybrid 型密度汎関数法(MC_(HF+DFT))の開発を試みた。MC_(HF+DFT)における、電子およびプロトンに対する Kohn-Sham 演算子は、(1)式の Fock 演算子の一部を、Hybrid 型交換相関ポテンシャルに置き換えた形で定義される。

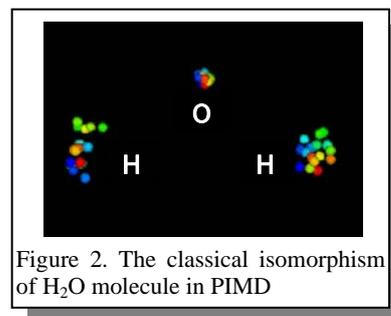
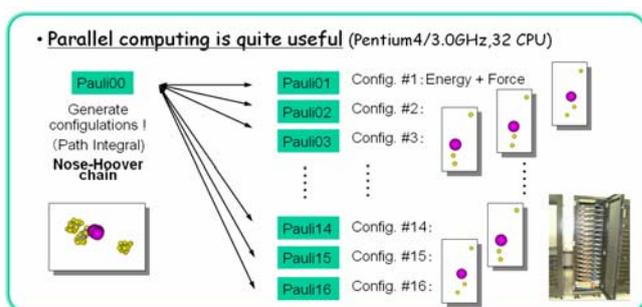
$$f_e^{(HF+DFT)} = h_e + \sum_e^{N_e} J_e - \sum_p^{N_p} J_p + V_{XC(e-e)}^{(HF+DFT)} + V_{C(e-p)}^{(HF+DFT)}$$

$$f_p^{(HF+DFT)} = h_p + \sum_p^{N_p} J_p - \sum_e^{N_e} J_e + V_{XC(p-p)}^{(HF+DFT)} + V_{C(e-p)}^{(HF+DFT)}$$
(3)

現段階のプログラムでは、最も寄与の大きい電子部分の交換相関項 $V_{XC(e-e)}^{(HF+DFT)}$ に対し、BHandHLYP と B3LYP、Hybrid 型汎関数を組み込んだ。

1. 3. *ab initio* 経路積分法の開発:

ab initio 経路積分法は、経験的ポテンシャル関数を一切用いずに "on the fly" に電子状態を解きつつ、温度効果や量子力学的な原子核の揺らぎを考慮できる手法である。また、各ビーズ配置におけるエネルギーと力を求める部分が最も計算コストがかかるので、その部分を中心に並列化した。実際、H₃O⁺イオン 24Beads の計算を実行した際、ほぼ 100% の並列化効率を確認することができた。



2. 水素原子核の量子効果を直接含めたプログラムの作成:

以上の具体的計算、および既存手法との融合を実現するために、プログラム「MC_MO」を独自に作成した。基底関数にはガウス型関数を用い、その積分計算には McMurchie-Davidson の手法を、方位量子数は g 関数まで適用可能とした。なお本 MC_MO パッケージは、独自プログラムだけでなく、「GAMESS」などの既存の分子軌道計算プログラムパッケージにも組み込んだ。

2. 1. 多成分系分子理論:

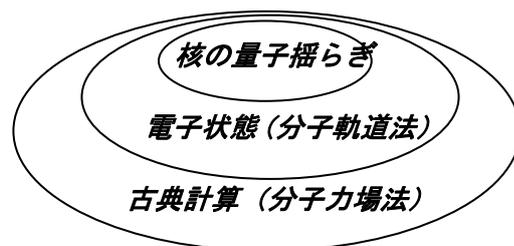
MC_HF 計算では、閉殻系だけでなく開殻系にも対応できるようにした。MC_CI 計算には、励起配置を一粒子 (Single) 励起、二粒子 (Double) 励起、異種二粒子励起でそれぞれ打ち切った truncated-CI (SCI, SDCI) 計算を実装した。また完全 CI 計算の行列要素の計算には、系統的な計算を可能とする GUGA を実装した。MC_MBPT 法、多成分系多配置 SCF 法、MC_DFT 法、MC_(HF+DFT) 法、さらには経路積分法に関するルーチンも組み込んだ。

また、電子に関する基底関数は既に多数報告されているが、核に関する基底関数の報告例は無い。そこで量子的に扱った核の軌道指数に関する、解析的な力のルーチンも組み込んだ。

2. 2. 既存手法との融合:

本プロジェクトでは、大規模分子計算を視野に入れるため、水素系量子シミュレーションと既存の手法を融合させたプログラムを構築した。古典的な点電荷として原子核を取り扱うルーチンや、古典力場によるルーチンも組み込むことで、領域ごとに計算手法を分割させる領域分割法を実装した。これにより、水素の量子効果が一番効く部分(例えば反応活性部位)を水素系量子シミュレーションで、第一近接部を電子状態の量子効果のみを含める分子軌道法で、さらにその外側を分子力場で扱うといった、マルチフィジクスの柔軟な対応が初めて可能となる。

さらに古典的に扱った核にかかる力、および量子的に扱った核の軌道中心にかかる力の解析的な表式を求め、そのルーチンも実装した。最適化ルーチンも組み込むことにより、全エネルギーが最小となる構造最適化計算も可能とした。また時間発展ルーチンを組み込むことにより、*ab initio*分子動力学シミュレーション計算も可能とした。この方法は、解離・生成を伴う溶液内化学反応動力学にも応用できる。



3. 水素系量子シミュレーション手法の具体的検証:

多成分系分子理論手法を検証するために本プログラムを用いて基本的な小分子を計算した後、二水素結合系、生体分子、金属錯体、さらには水素吸蔵金属の計算を実行した。ここでは二原子分子における同位体効果の検証と、いくつかの生体分子、そして水和クラスターの計算結果についてのみ記す。

3. 1. 二原子分子における同位体効果の検証:

水素分子同位体に対し、完全CI法によるMC_CI計算の結果を表 1 に示す。CI係数だけでなく、電子・水素原子核の基底関数に関する全てのパラメータ(軌道中心、軌道指数)も最適化した。 $\langle R_0 \rangle$, $\langle R_1 \rangle$, α_{zz} はそれぞれ基底状態と第一励起状態における「平均」核間距離、および基底状態における分極率を表す。分極率は、有限電場を加えた手法で算出した。平均核間距離は、 H_2 , D_2 , T_2 に従いポテンシャルの非調和性により短くなっており、それぞれ実験値と比較して良い一致を示していることがわかる。基底状態と第一励起状態のエネルギー差を求めたところ、MC_MO法での第一励起状態は、ほぼ振動励起状態に対応することがわかった。同様に、LiH, LiD, LiTといった水素化リチウムの同位体分子に適用したところ、エネルギー、構造、電子状態、さらには分極率といった物性値において、同位体効果を見出すことに成功した。

Table 1. Results of hydrogen isotope molecules by full-CI MC_MO

	H_2		D_2		T_2	
	This work	Exptl. ^{a)}	This work	Exptl. ^{a)}	This work	Exptl. ^{a)}
Ground state						
$\langle R_0 \rangle$ [Å]	0.7511	0.7510	0.7481	0.7483	0.7472	0.7469
α_{zz} [au]	6.75	6.78	6.65	6.66	6.61	6.61
Excited state						
$\langle R_1 \rangle$ [Å]	0.7737	0.7705	0.7641	0.7619	0.7599	0.7579
ΔE [cm^{-1}]	4182	4161	3006	2994	2477	2465

^{a)} α_{zz} is from "L. Wolniewicz and K. Dressler, J. Chem. Phys. 88, 3861 (1988)", and experimental $\langle R \rangle$ and ΔE are from "K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular spectra molecular structure, Constants of diatomic molecules, 1979".

3. 2. 生体分子における同位体効果:

GAUSSIAN03 と MC_MO プログラムを用いて、DNA 塩基や塩基対の計算、さらに図3に示すようなポルフィセンやポルフィン分子、といった生体分子のH/D同位体効果の計算を実行した。以下、ポルフィセンとポルフィン分子の計算結果を述べる。

全ての電子と内側の二つの水素原子核を量子的に、骨格部分の原子核は古典的に取り扱うという、領域分割法を用いた。MC_BHandHLYPで計算した最適化構造を図3に示す。これらの分子はそれぞれ D_{2h} , C_{2h} 対称性を持つことが知られており、電子相関を適切に評価することでその対称性が再現された。ちなみにHFレベルの記述ではこの対称性は再現されず、それぞれ C_s , C_{2v} となった。

H/D同位体を比較すると、中心水素の電子密度はH体よりもD体の方が大きくなった。それに伴い骨格構造も大きく変化するという、分子内における幾何学的同位体効果を理論的に見出すことができた。

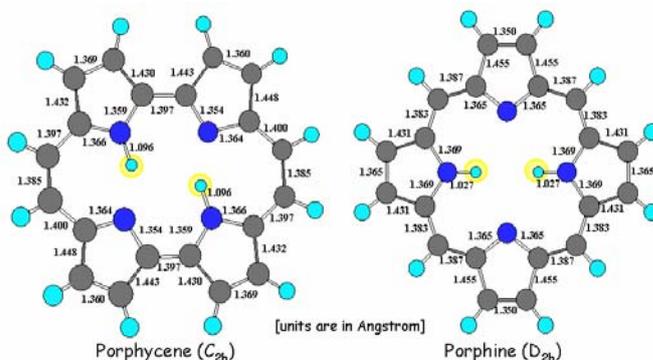


Figure 3. Porphycene and porphine molecules

3. 3. 水和クラスターの H/D 同位体効果の解析:

ab initio PIMD法を用いて、 H_3O^+ イオン、図4に示した H_5O_2^+ および H_3O_2^- クラスターの計算を実行した。水溶液中における H^+ および OH^- イオンの移動度は、他のイオンと比較して非常に大きいので、本手法を用いた高精度計算は、水溶液中の H^+ および OH^- イオンの高い移動度の解明においても意義あるものである。

図5に、(a) H_5O_2^+ 、(b) D_5O_2^+ 、(c) H_3O_2^- および(d) D_3O_2^- クラスターに対して、酸素間距離(R_{OO})および二つのOH距離の差($\cdot R$)に関する二次元分布を示す。まず H_5O_2^+ において、原子核を点電荷として取り扱い、エネルギー最小構造(平衡構造)を計算したところ、酸素原子間の中心に水素原子が位置した構造が最も安定となった。すなわち H_5O_2^+ においては、水素結合水素に関するポテンシャルは一重井戸型である。図5(a), (b)より、 H_5O_2^+ における水素結合プロトンは、 D_5O_2^+ より大きく広がっているのがわかる。また H_5O_2^+ の R_{OO} 期待値は、 D_5O_2^+ の R_{OO} 期待値よりも長くなった。この結果は、一重井戸型ポテンシャルにおけるOHの非調和性由来する。

次に H_3O_2^- クラスターに着目する。平衡構造を計算したところ、酸素間の水素原子が片方の酸素原子に偏った構造が最も安定であった。 H_3O_2^- では H_5O_2^+ と異なり、水素結合水素に関するポテンシャルが二重井戸型である。図5(c), (d)を見ると、 H_3O_2^- では $\cdot R=0$ を中心にピークが生じたのに対し、重水素化した D_3O_2^- では $\cdot R=0$ を境に片方の酸素原子側に偏った二つのピークが生じた。 R_{OO} に着目すると、 D_3O_2^- の R_{OO} 期待値は H_3O_2^- の R_{OO} 期待値よりも長くなるといった、 H_5O_2^+ とは逆の結果が得られた。これは、重水素化により水素結合距離が長くなるというUbbelohde効果に対応し、二次元のポテンシャル曲面を用いて説明される。

その他の水素結合クラスター系の計算を実行したところ、図6の結果が得られた。(i)水素結合水素に関するポテンシャルが一重井戸型の場合、H体、D体共に一つのピークが現れ、重原子間距離はその非調和性のためH体の方が長くなる。(iii)水素結合水素に関するポテンシャルの障壁が充分高い二重井戸型の場合、H体、D体共に二つのピークが現れる。重原子間距離はD体の方が長くなり、いわゆるUbbelohde効果に対応する。興味深いのは、 H_3O_2^- や N_2H_7^+ のように、(ii)水素結合水素に関するポテンシャルの障壁が低いような二重井戸型の場合である。この場合は、D体では二つのピークが現れるが、H体では一つしか現れない。またこの場合も重原子間距離はD体の方が長くなり、いわゆるUbbelohde効果が現れるのがわかる。多くの自然現象で現れる特異的な重水素置換効果は、(ii)のような低障壁二重井戸型ポテンシャルの場合に引き起こされるものと考えられる。

5 自己評価:

本プロジェクトでは、これまで展開してきた水素系量子シミュレーションのための新しい分子理論を完成させ、そのプログラムパッケージ「MC_MO」を開発し、具体的計算を通してその有効性を検証した。当初の目標に従って、特に多体効果を含めた手法を開発することができ、プログラム開発だけでなく、具体的計算を通じた論文執筆や実験系との共同研究など、多くの成果を挙げることができた。当初予定していなかった密度汎関数法を拡張した多成分系密度汎関数(MC_DFT)法の開発にも取り掛かり、より効率よく電子相関を取り込めたのは大きな成果であった。さらに、同領域の「前園涼」さきがけ研究員との共同研究で、最も正確な多電子波動関数を求める最有力な量子モンテカルロ法を利用した、多成分系量子モンテカルロ(MC_QMC)法の開発に着手できたのも大きな収穫である。具体的計算においては、水素原子核の量子効果を考慮することにより、軽水素(H)体と重水素(D)体での劇的な骨格構造の違いを見出した。この結果は、D置換体で実験的に決定された構造は、H体とは違う可能性があることを示唆する。本プ

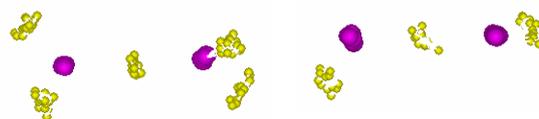


Figure 4. Path integral for H_5O_2^+ and H_3O_2^-

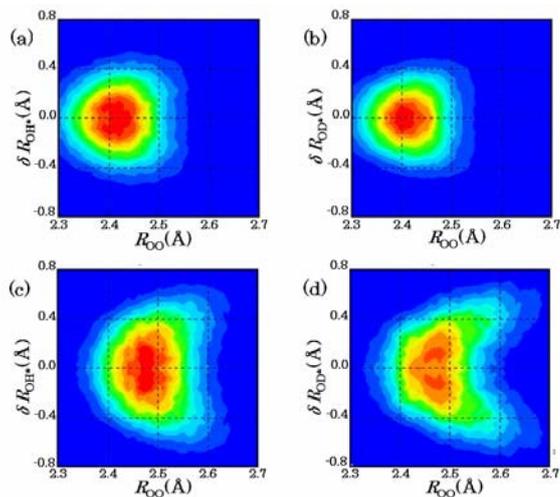


Figure 5. Two dimensional distribution of (R_{OO} , $\delta R_{\text{OH(D)*}}$) for (a) H_5O_2^+ , (b) D_5O_2^+ , (c) H_3O_2^- , and (d) D_3O_2^- . The peak positions (R_{OO} , $\delta R_{\text{OH(D)*}}$) are around (2.42, 0.00) and (2.41, 0.00) for (a) H_5O_2^+ and (b) D_5O_2^+ , while around (2.47, 0.00) and (2.48, ± 0.15) for (c) H_3O_2^- , and (d) D_3O_2^- , respectively.

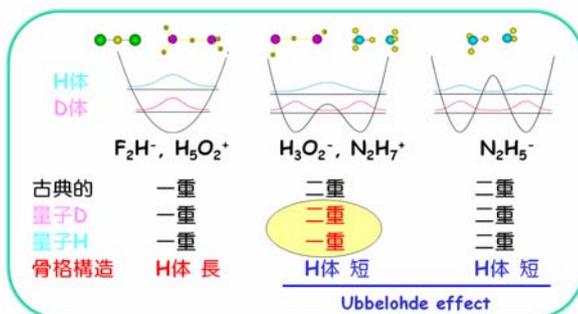


Figure 6. Geometric isotope effects for several species.

プロジェクトで作成したプログラムを、今後、物質科学、生命科学といった幅広い分野での応用計算が実行できるような基盤ソフトとして育て上げていく。

6 研究総括の見解:

水素原子は陽子(プロトン)一個と電子一個だけから成る、周期表の中で最も単純な原子であるが、水素原子は水素結合やプロトン移動反応を通し、多彩な科学現象を引き起こす中心的な役割を担っている。また水素は次世代エネルギーとしても期待されている。

立川研究者は水素系が引き起こす科学現象の起源を探るため、電子だけでなく水素原子核自身の量子揺らぎも含めた、新たな「水素系量子シミュレーション技術の構築」を行った。その結果プログラムパッケージとして「MC_MO」を開発し、具体的計算を通してその有効性を検証したことを高く評価する。さらに、同領域の「前園涼」さきがけ研究員との共同研究で、量子モンテカルロ法を利用した、多成分系量子モンテカルロ(MC_QMC)法の開発に着手するなど積極的に研究の進展を行っている。

今後は、核-電子相関といった異種粒子間の多体効果に対する新しい多成分系相関汎関数を作成し、より精密な計算手法を確立することを期待する。

7 主な論文等:

1. 査読付き論文(31件):

- [1] T. Udagawa and M. Tachikawa, "H/D isotope effect on porphine and porphycene molecules with multi-component hybrid density functional theory", **J. Chem. Phys.** *125*, 244105 (9 pages) (2006).
- [2] A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "H/D isotope effect on the dihydrogen bond of $\text{NH}_4^+\cdots\text{BeH}_2$ by *ab initio* path integral molecular dynamics simulation", **J. Chem. Phys.** *125*, 204309 (9 pages) (2006).
- [3] M. Tachikawa and M. Shiga, "Geometrical H/D isotope effect on hydrogen bonds in charged water clusters", **J. Am. Chem. Soc. (Communication)**, *127*, 11908-11909 (2005).
- [4] M. F. Shibl, M. Tachikawa, and O. Kuhn, "The Geometric (H/D) Isotope Effect in Porphycene: Grid-Based Born-Oppenheimer Vibrational Wave functions versus Multi-Component Molecular Orbital Theory", **Phys. Chem. Chem. Phys.** *7*, 1368-1373 (2005).
- [5] M. Tachikawa, R. J. Buenker, and M. Kimura, "Geometry relaxation effects for molecules as a result of binding with a positron", **J. Chem. Phys.** *121*, 9191-9192 (2004).

2. 招待講演(7件):

- [1] M. Tachikawa, "Isotope effect on hydrogen bonds in charged cluster complexes by path integral molecular dynamics method", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Creta, Greece, November, 2006.
- [2] 立川仁典, "核・電子の量子効果を含めた水素結合系の第一原理計算", 若い世代の特別講演会、日本化学会第86春季年会、船橋、2006年3月。
- [3] M. Tachikawa and M. Shiga, "Geometrical isotope effect on hydrogen bonds in charged water clusters", PACIFICHEM, Honolulu, Hawaii, December, 2005.
- [4] M. Tachikawa, "Isotope effect on hydrogen bonds in charged water clusters by path integral molecular dynamics method", 8th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Shanghai, China, October, 2005.
- [5] 立川仁典, "核・電子の量子効果を考慮した水素結合系シミュレーション", CAMMフォーラム(企業研究会)、東京、2005年6月。