

「水素系量子シミュレーション技術の構築」

横浜市立大学、国際総合科学研究科、立川仁典

1. 研究概要

水素原子は陽子（プロトン）一個と電子一個だけから成る、周期表の中で最もシンプルな原子である。にもかかわらず（故に？）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、重水素置換による分子の骨格構造変化や、水素結合型強誘電体における相転移温度の急激な上昇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）の寄与が大きくなる。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。そこで本研究では、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」を目的とする。具体的には、①多成分系に拡張した第一原理計算手法、および②経路積分法を利用した手法を確立し、原子核の量子揺らぎを含めた高精度分子理論プログラムを完成させ、従来手法との融合を目指す。以下に、われわれの行ってきた研究概要、およびその方向性を紹介する。

2. 研究実施内容

① *ab initio* 多成分系分子軌道法の開発：

我々は現在までに、分子軌道の概念をプロトンなどの軽い粒子に拡張した多成分系分子軌道(Multi Component Molecular Orbital, MC_MO)法を開発し、様々な応用計算を実行してきた。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。

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)式のようなになる。

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

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)法：

多成分系Hartree-Fock (MC_HF)法では、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す。一粒子軌道に関する汎関数変分を施すことにより、通常分子軌道法と同様に、(2)式で表される電子とプロトンに関する一粒子Fock方程式が導かれる。

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

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、その行列方程式を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。

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。線形結合パラメータ(CI係数)を変分的に決定するためには、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。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。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-核励起配置といった寄与が新たに必要となる。

プログラム開発：

以上のレベルのMC_MO法による計算を実行するために、プログラム「MC_MO」を作成した。ガウス型関数の積分にはMcMurchie-Davidsonの手法を用い、方位量子数はg関数まで適用可能とした。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、および完全CI計算の行列要素を系統的に計算可能なGUGAを実装した。MC_MBPT法、多成分系多配置SCF法ルーチンも組み込んだ。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、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ので、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。

一方、より大規模計算を可能にするため、古典力場によるルーチンも組み込み、領域ごとに計算手法を分割させる領域分割法も実装した。これにより、例えば最も重要な活性領域には核と電子の量子効果を、その外側は電子の量子効果を、そしてさらにその外側には古典力場を適用するといった、マルチフィジクスの計算も可能とした。

また申請者独自のプログラムだけでなく、本MC_MOルーチンを「GAMESS」や「GAUSSIAN03」といった既存の分子軌道プログラムパッケージにも組み込んだ。

具体的計算による本手法の検証：

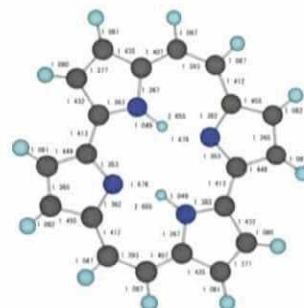
水素分子同位体に対して実行した完全CI法によるMC_CI計算の結果を表1に示す。CI係数だけでなく、電子・水素原子核の基底関数に関する全てのパラメータ（軌道中心、軌道指数）も最適化した。 $\langle R_0 \rangle$, $\langle R_1 \rangle$, α_{zz} はそれぞれ基底状態と第一励起状態における「平均」核間距離、および基底状態における分極率（有限電場を加えた計算）を表し、それぞれ実験値と比較して良い一致を示していることがわかる。基底状態と第一励起状態のエネルギー差を求めたところ、MC_MO法での第一励起状態は、ほぼ振動励起状態に対応することがわかった。同様に、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、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

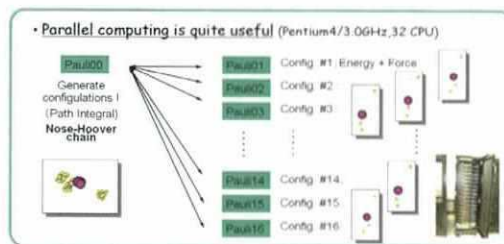
^{a)} α_{zz} is from "L. Wolniewicz and K. Dressler, J. Chem. Phys. 88, 3861 (1988)", and experimental $\langle R \rangle$ and ΔE are from "K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular spectra molecular structure, Constants of diatomic molecules, 1979".

次にGAUSSIAN03とMC_MOプログラムを用いて、右図に示すようなPorphycene分子の分子内水素結合のH/D同位体効果を解析した。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。その結果、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、幾何学的同位体効果を理論的に見出すことができた。



② *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。本手法では、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。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。



水和クラスターのH/D同位体効果の解析：

H₃O⁺イオン、および図1のようなH₅O₂⁺およびH₃O₂⁻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。

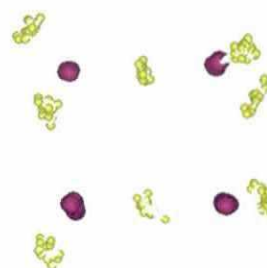


Figure 1. Path integral treatment for H₅O₂⁺ and H₃O₂⁻

図2に、(a)H₅O₂⁺、(b)D₅O₂⁺、(c)H₃O₂⁻および(d)H₃O₂⁻クラスターに対し、酸素間距離(R_{OO})および二つのOH距離の差(δR)に着目した分布を示す。図2(a), (b)より、H₅O₂⁺における水素結合プロトンは、D₅O₂⁺より大きく広がっているのがわかる。またH₅O₂⁺の R_{OO} 期待値は、D₅O₂⁺の R_{OO} 期待値よりも長くなった。これは単一ポテンシャルにおけるOHの非調和性に由来するものである。次に図2(c), (d)を見ると、H₃O₂⁻では酸素原子間の中心に水素原子のピークが生じたのに対し、重水素化したD₃O₂⁻では片方の酸素原子に偏った。 R_{OO} に着目すると、D₃O₂⁻の R_{OO} 期待値はH₃O₂⁻の R_{OO} 期待値よりも長くなるといった、H₅O₂⁺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効果に対応する。

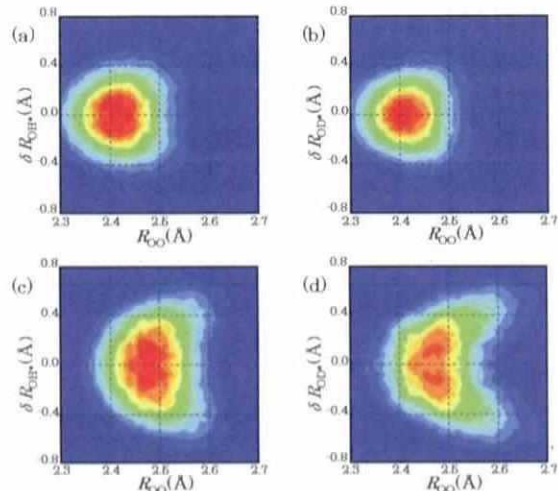


Figure 2. Two dimensional distribution of (R_{OO} , $\delta R_{OH(OH)^*}$) for (a) H₅O₂⁺, (b) D₅O₂⁺, (c) H₃O₂⁻, and (d) D₃O₂⁻. The peak positions (R_{OO} , $\delta R_{OH(OH)^*}$) are around (2.42, 0.00) and (2.41, 0.00) for (a) H₅O₂⁺ and (b) D₅O₂⁺, while around (2.47, 0.00) and (2.48, ±0.15) for (c) H₃O₂⁻, and (d) D₃O₂⁻, respectively.

水素結合系のH/D同位体効果の系統的解析：

その他の水素結合系の計算を実行したところ、図3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、(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。

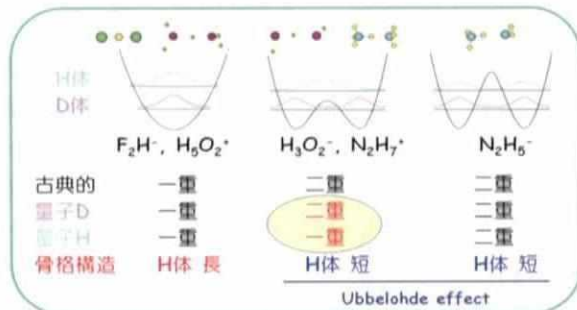


Figure 3. Several geometric isotope effects

③終わりに：

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を開発し、具体的計算を通してその有効性を検証した。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。本プロジェクトで作成したプログラムを用いて、生体分子や水素吸蔵材料といった幅広い分野への波及も期待される。

より効率よく多体効果を取り込むため、密度汎関数法を利用した多成分密度汎関数(MC_DFT)法の開発、および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)法の開発にも、現在取り掛かっていると

3. 主な研究成果

(1)論文発表

- [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.* (2006) in press.
- [2] T. Kuchitsu, M. Tachikawa, and M. Shiga, "Attosecond dynamics with Linear Combination of Floating Gaussian Type Basis Function", *Chem. Phys. Lett.* (2006) in press.
- [3] 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).
- [4] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, and U. Nagashima, "Geometric Isotope Effect of Various Intermolecular and Intramolecular C-H...O Hydrogen Bonds, Using the Multicomponent Molecular Orbital Method", *J. Phys. Chem. A*, *110*, 7279-7285 (2006).
- [5] F. A. Gianturco, J. Franz, R. J. Buenker, H.-P. Liebermann, L. Pichl, J.-M. Rost, M. Tachikawa, and M. Kimura, "Positron binding to alkali-metal hydrides: role of molecular vibrations", *Phys. Rev. A*, *73*, 022705 (9 pages) (2006).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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*, 9191-91920 (2004).
- [9] M. Tachikawa and M. Shiga, "Theoretical study on isotope and temperature effect in hydronium ion using *ab initio* path integral simulation", *J. Chem. Phys.* *121*, 5985-5991 (2004).
- [10] M. Tachikawa, R. J. Buenker, and M. Kimura, "Bound states of positron with urea and acetone molecules using configuration interaction *ab initio* molecular orbital approach", *J. Chem. Phys.* *119*, 5005-5009 (2003).
- [11] M. Tachikawa, "Multi-component molecular orbital study of isotope effects on lithium hydride molecules with the configuration interaction scheme", *J. Mol. Structure (Theochem)*, *630*, 75-79 (2003).

(2)口頭発表

- [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, "Development of new first-principles methods including nuclear quantum nature and its application to H/D isotope effect on hydrogen bonded cluster", 東北大学金属材料研究所講演会、仙台、2006年9月.
- [3] M. Tachikawa, "Isotope effect on hydrogen bonds in charged cluster complexes by

path integral molecular dynamics method”, XII th International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, May, 2006.

[4] 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。

[5] M. Tachikawa and M. Shiga, “Geometrical isotope effect on hydrogen bonds in charged water clusters”, PACIFICHEM, Honolulu, Hawaii, December, 2005.

[6] 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.

[7] 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。

[8] 立川仁典、志賀基之、“核・電子の量子効果を含めた水和クラスターの理論的研究”、分子シミュレーション討論会、京都、2004年12月。

[9] M. Tachikawa, “First-principles calculations considering nuclear quantum effect in hydrogen bonded systems”, Mu-Theochem, Modelling and understanding in Theoretical Chemistry, Lucca, Italy, August, 2004.