

令和元年5月30日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05663

研究課題名(和文) 分子内トンネル現象における逆同位体効果の解析に向けた半古典的経路積分法の開発

研究課題名(英文) Semi-classical path integral method for the inverse-isotopic effect on the intra-molecular tunnelings

研究代表者

河津 励 (Kawatsu, Tsutomu)

国立研究開発法人理化学研究所・情報システム本部・特別研究員

研究者番号：00447913

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：最終的な目的プログラムの開発までには至らなかったが、第一原理経路積分分子動力学法のプログラムの改良を行い、応用を兼ねた実証計算を行った。大規模並列計算の検証を兼ねて行った水素内包C60フラレンの全原子計算では、原子核量子効果による分子振動がC60フラレンの内部磁場に影響を与えていることを初めて示した。また、水素結合複合分子系に関する研究を行っており、この成果についても発表準備を行っている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素内包C60フラレンにおいて、ケージであるC60フラレンの量子振動が、その電子状態エネルギーを通して内部磁場に影響を与えることをこの研究で初めて示した。C60フラレンの化合物は有機薄膜太陽電池等の有機電子デバイスの材料として着目されており、そのようなデバイスにおいて、電子状態エネルギーは重要であり、本研究は、将来的にそのようなデバイスデザインに対しての、一つの指標となりうるものだと考えている。

研究成果の概要(英文)：Although it did not lead to the development of the final target program, we improved the program of the ab initio path integral molecular dynamics method and performed empirical calculations. In the all-atom calculation of hydrogen encapsulated in C60 fullerene, which was also performed for verification of large-scale parallel calculation, we found that molecular vibration by the nuclear quantum effect affects the internal magnetic field of C60 fullerene. In addition, we studied on the hydrogen-bonded complex molecular systems, and we are preparing to present the results.

研究分野：物理化学

キーワード：原子核量子効果 経路積分法 経路積分分子動力学法 第一原理分子動力学法 フラレン 水素内包
フラレン 核磁気遮蔽

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現実の世界は量子力学の法則により成り立っているが、計算化学の分野では計算コストと精度の兼ね合いから、本来量子粒子である原子核を質点近似して古典粒子として取り扱う方法が多く用いられている。ほとんどの原子核は電子などと比べて重く、その量子効果は顕著に表れないため、この近似は炭素や酸素、鉄などの多くの原子の場合は妥当な結果を与える。しかしながら、水素原子などの軽い原子に関する物理量では、しばしば無視できないエラーを与える。また、重い原子の場合でも、一般にトンネル効果や同位体効果などの原子核量子効果には説明を与えることもできない。我々は以前から、絶対零度でのトンネル効果を説明するための半古典経路積分インスタントン法の改良や、有限温度での原子核量子効果を説明するための経路積分分子動力学法プログラムの改良などを行ってきた。これらの手法により、原子核量子効果による分子クラスタなどの微細構造への影響を議論することが可能になったが、そのような計算は分子サイズに比して非常に計算コストがかかり、適用範囲も限られている。

2. 研究の目的

(1) 最終的な目的は、半古典経路積分インスタントン法と経路積分分子動力学法を改良し、それらを元にした有限温度での原子核量子効果を効率的に計算する手法とプログラムを開発する。第一段階として、高い計算コストへの対策のために、半古典経路積分法、経路積分分子動力学法それぞれのプログラムの高並列計算などの改良を行う。その上でそれらを統合する形で新たな手法開発を行う。

(2) 原子核量子効果が様々な物理量に与える影響について解明する。原子核量子効果が影響を与える可能性のある各種物理量を計算し開発する手法の適用範囲の拡大を図る。本研究では特に、原子核トンネル効果、量子揺らぎ、熱効果のすべてが絡む現象と考えられる、分子内トンネル現象における逆同位体効果を主なターゲットに選んでいるが、その他の物理量に関しても量子揺らぎに絡む問題については適時取り扱う。

3. 研究の方法

(1) 半古典経路積分インスタントン法プログラムの効率化と検証。インスタントン法プログラムについては並列化の効率アップおよび量子化学計算プログラムとのインターフェイスの増設を兼ねて、新しくプログラムの作成を行う。改良の検証を兼ねて、プログラムを用いた応用計算を行う。

(2) 経路積分分子動力学法プログラムの効率化と検証。インスタントン法プログラムと同様に並列化効率の向上と量子化学計算プログラムの増設のための改良を行う。また、プログラムの適用範囲拡大のための環境整備も行う。これらの改良の検証を兼ねて、それぞれのプログラムを用いた応用計算を行う。

(3) (1)(2)のプログラムを統合し、有限温度での原子核量子効果を効率的に計算する手法の開発を行う。また、その応用計算を行う。

4. 研究成果

(1) 3.(1)に関しては十分な成果が出ておらず、それに伴い3.(3)についても到達できなかった。その一方で、3.(2)についてはいくつかの成果がでていたので、その中から、ここでは雑誌論文[1]として発表しているフラーレン内部磁場への原子核量子効果の影響についての研究成果について述べる。

C_{60} フラーレンは60個の炭素原子で形成される分子であり、サッカーボール表面状の結合構造を持つ。その内側には小さな空間が存在しそこに少数の原子や分子を内包させることができる。フラーレンに内包された水素分子は、ケージである C_{60} フラーレンの作る磁場による核磁気遮蔽効果によりNMR化学シフトを持つことが観測されている。

我々は、並列計算のために改良したプログラムを用いることと、スーパーコンピュータの豊富な計算資源を用いることで、この水素内包 C_{60} フラーレンの炭素を含めた全原子第一原理経路積分

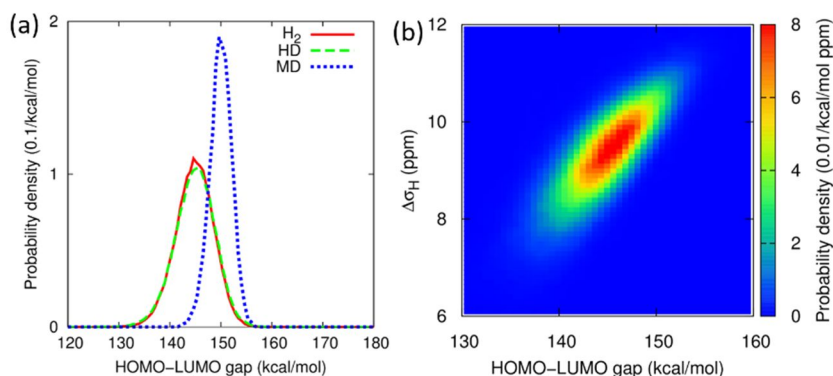


図1 (a) 第一原理経路積分分子動力学法を用いて計算した水素内包フラーレン C_{60} のHOMO-LUMO gapの分布。H₂, HDはそれぞれ内包分子の原子核タイプ、MDは第一原理分子動力学法の結果である。(b) C_{60} 内の水素が C_{60} から受ける核磁気遮蔽効果と C_{60} のHOMO-LUMO gapとの相関図。

分分子動力学法の計算を初めて行った。その計算で得られた構造サンプルデータを用いて、内包水素分子における核磁気遮蔽定数および様々な物理量の分布を計算し、同様に計算した原子核量子効果を含まない第一原理分子動力学法の結果との比較を行った。これらの二種類の計算に差が存在すれば、原子核量子効果が現れていることを意味する。まず、核磁気遮蔽定数における原子核量子効果の第一の影響は、水素分子自体の伸縮振動に関するものである。水素分子では原子核の量子揺らぎにより、わずかだが化学結合長が伸びることが知られており、その影響は核磁気遮蔽定数の減少という形で直接現れる。しかし、この効果は C_{60} フラーレンケージの影響をわずかに受けるものの、ほとんど無関係である。次に、水素分子のケージである C_{60} フラーレンの電子状態に着目した。その結果、図 1a に見られるように、経路積分分子動力学法と分子動力学法の計算結果に大きな違いが見られ、原子核量子効果が C_{60} フラーレンの HOMO-LUMO gap の分布に影響を与えていることを見出した。一方、 C_{60} フラーレンは球状の電子系を持つことから球状電流を持ち、その電流の起源は電子基底状態に起因する反磁性電流と励起状態に起因する常磁性電流に分けられる。このうち、常磁性電流は近似的に HOMO-LUMO gap に反比例する性質を持つことから、図 1a に現れている原子核量子効果の影響を含んでおり、この常磁性電流が作る磁場の影響により、内包水素の核磁気遮蔽定数は図 1b に示すように HOMO-LUMO gap と相関を持つようになる。このように、よく知られた内包された水素分子そのものの伸縮振動による原子核量子効果とは別に、ケージである C_{60} フラーレンの量子振動の効果が内部磁場に影響を与えることをこの研究で初めて示した。 C_{60} フラーレンの化合物は有機薄膜太陽電池等の有機電子デバイスの材料として着目されており、そのようなデバイスにおいて、HOMO-LUMO gap 等の電子エネルギー指標は重要なものである。本研究は、将来的にそのようなデバイスデザインに対しての、一つの指標となりうるものだと考えている。

(2) 水素結合クラスタの研究

現在発表準備中の研究成果に関して、ここで簡単に述べる。水素は最も軽い原子であり、それを媒介とした水素結合は原子核量子効果が顕著に表れることの多い例の一つである。最もメジャーな水素結合系個体は酸素と水素から成る氷であるが、周期表で酸素に隣接する窒素が作るアンモニアと酸素と同族の硫黄による硫化水素の混合によって生成される水硫化アンモニウム(NH_4SH)も多数の水素結合によって形成された水素結合系個体である。水硫化アンモニウムは、アンモニアと硫化水素が存在する環境化、具体的には石油製品の水素化プロセス、で金属パイプ等の腐食原因となっており、条件次第ではステンレス金属をも腐食する。一方で、アンモニアと硫化水素は木星や土星などの太陽系ガス惑星の大気成分に含まれており、そこから生成される水硫化アンモニウムはそれらの惑星の雲の一部を形成していると考えられている。

水硫化アンモニウムはイオン性の個体であり、その生成にはアンモニアと硫化水素の間でのプロトンの受け渡しに関わっている。本研究では、このアンモニア硫化水素間のプロトンの受け渡しによる水硫化アンモニウムの生成条件に着目し、アンモニア分子と硫化水素分子を狭い領域に閉じ込めた上で、第一原理経路積分分子動力学法による構造サンプリングを行い、これらの分子のクラスタ環境でのイオン状態の安定性を調べた。このサンプリング時のスナップショットを図 2 に示した。この例では、球状ポテンシャルの半径が比較的小さく、このクラスタには圧力がかかっている状態である。この他に、より高圧の条件や、ほとんど圧力がかかっていない条件など複数の計算を行っている。この計算では、前述の球状ポテンシャル等のプログラム環境整備の他、SMASH 量子化学計算プログラムや DFT-D3 プログラムと経路積分分子動力学法プログラムのために新たに改良したインターフェイスを用いた。それら計算から得られた構造分布と、単体のアンモニア 硫化水素分子ペアについての計算との比較により、クラスタ環境でのイオンの安定性にアンモニウムイオンとアンモニア分子の複合体が関わっていることがわかった。このアンモニウム アンモニア複合体は、以前の研究により比較的安定な構造であることがわかってはいるが、水硫化アンモニウムの結晶には見られないものである。これらの成果については現在発表準備中である。

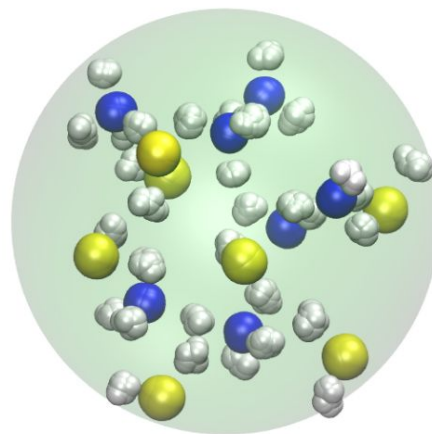


図2 アンモニア 硫化水素クラスタの第一原理経路積分分子動力学法計算のスナップショット。淡緑色で示した球形のポテンシャルに閉じ込めてサンプリングを行っている。青、黄色、白の球は窒素、硫黄、水素原子を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] T. Kawatsu, M. Tachikawa, "Quantum fluctuations of a fullerene cage modulate its internal magnetic environment," Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 1673-1684. (査読)

あり)

[2] N. Kungwan, C. Ngaojampa, Y. Ogata, T. Kawatsu, Y. Oba, Y. Kawashima, M. Tachikawa, "Solvent dependence of double proton Transfer in the formic acid – Formamidine complex: path integral molecular dynamics investigation," J. Phys. Chem. A, 2017, 121, 7324-7334. (査読あり)

〔学会発表〕(計 3 件)

[1] 2017 Joint Japan-Thai-Vietnam Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, 2017, Yokohama, 招待講演: T. Kawatsu, M. Tachikawa, "Quantum fluctuations of fullerene's internal magnetic environment."

[2] 2017 年第 20 回理論化学討論会。ポスター発表、河津励、立川仁典 “C60 フラーレンの量子揺らぎによる内部磁場環境への寄与”

[3] 2016 年第 10 回分子科学討論会。ポスター発表、河津励、立川仁典 “H2/HD@C60 フラーレンにおける NMR 核磁気遮蔽定数の計算”

〔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 無し

6 . 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 立川 仁典

ローマ字氏名: Tachikawa, Masanori

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。