

令和 3 年 4 月 25 日現在

機関番号：15401
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2018～2020
課題番号：18K05035
研究課題名（和文）平面波局在混合基底電子状態計算の開発と疎水ナノ細孔中での高速プロトン移動の解析

研究課題名（英文）Development of combined plane wave and localized orbital electronic structure calculation and application of proton transfer in hydrophobic nano structure

研究代表者
石元 孝佳（Ishimoto, Takayoshi）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・教授

研究者番号：50543435
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本申請では、疎水性ナノ細孔における高速プロトン移動機構の起源を明らかにするために、大規模系を計算可能な平面波基底と高精度計算に有利な局在基底の双方の特徴を併せ持つ平面波局在基底混合電子状態計算の開発および開発手法を用いて疎水性ナノ細孔における水の水素結合ネットワーク構造および高速プロトン移動機構の起源を解析した。また、局在基底部分に水素の量子効果を露わに考慮可能な計算手法を適用することで、疎水環境下でのプロトン移動の詳細を解析することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
プロトン移動は最も単純な化学反応であり、生体反応や材料開発において重要な役割を担っている。特に材料開発において、高速にプロトンを移動させることが出来れば、燃料電池の電解質の高性能化や新規機能材料の創出につながると期待されている。これまでに疎水性ナノ細孔中で高速にプロトンが移動することが実験的に観測されているが、その機構は理解されていない。このような社会的背景の中、分子シミュレーションを活用した本研究により、疎水ナノ細孔という不均一場での高精度プロトン移動機構の解析を可能とするための新規方法論の開発は重要であり、得られた結果は今後のより詳細なプロトン移動機構の解析につながる重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：To understand the fast proton transfer mechanism in hydrophobic nano pore, we theoretically analyzed the hydrogen bond networks and proton transfer reaction in carbon nanotube, which is an example of hydrophobic nano pore. For this analysis, we developed the combined plane wave and localized basis set (CPLB) method, which can treat both large scale electronic structure calculation and high accurate calculation for local part such as proton transfer region. By using our developed CPLB method, we clearly found the characteristic hydrogen bond structure in carbon nanotube because the hydrogen in hydrogen bond was located to near the center between two oxygen in carbon nanotube due to the confined structure of water cluster. In addition, we also analyzed the H/D isotope effect in the proton/deuteron transfer reaction in carbon nanotube.

研究分野：計算科学

キーワード：プロトン移動 疎水ナノ細孔 ハイブリッド法 電子状態計算

1. 研究開始当初の背景

プロトン移動は最も単純な化学反応であるにも関わらず、プロトン伝導材料や生体膜のイオンチャネルにおいて重要な役割を果たしているため、基礎から応用に至る幅広い分野で盛んに研究されている。特に、カーボンナノチューブや多孔性金属錯体(MOF)における疎水性ナノ空間では高いプロトン伝導性が報告されており、プロトン伝導パスの精密制御による燃料電池電極材料などへの応用が期待されている。しかしながら、なぜ疎水性ナノ細孔内で高いプロトン伝導性が実現されるのか、といった基礎的な疑問や、プロトン伝導に最適な細孔径や材料は何か、といった材料科学的知見に乏しい。

疎水性ナノ細孔内でのプロトン移動機構を解明するために、分子シミュレーションは強力な手段である。これまでも古典分子動力学(MD)計算により報告例は多く存在するが、プロトン移動や水と疎水ナノ細孔の記述が不十分な場合もある。一方で、平面波基底を用いた第一原理計算計算では疎水ナノ細孔と水全体の電子状態計算が可能であるが、プロトン移動などの化学反応にはプロトンの量子効果の取り扱いも重要である。また、局在基底に基づく電子状態計算は、局所構造の高精度計算が可能で、プロトンの量子効果をより精密に記述できる計算手法も存在する。このように既存の計算手法は疎水ナノ細孔内でのプロトン移動を露わに考慮することは容易ではない。

基底	平面波 (セル単位)	局在 (原子単位)
計算コスト	小	大
計算精度	中	高
化学的直観 (軌道など)	低	高
対象	結晶、表面、 不均一系	分子
計算サイズ	小~大	小~中

平面波・局在基底の長所を生かし大規模かつ高精度な第一原理計算を実現

図 1. 平面波基底、局在基底の特徴

2. 研究の目的

本研究では、疎水性ナノ細孔における高速プロトン移動機構の期限を明らかにするために、大規模系を計算可能な平面波基底と高精度計算に有利な局在基底の双方の特徴を併せ持つ平面波局在基底混合電子状態計算(CPLB 法)の開発、および開発手法を用いて疎水性ナノ細孔における水の水素結合構造について解析した。

3. 研究の方法

本研究では、疎水ナノ細孔内でのプロトン移動機構の解明に向けて、CPLB 法を開発した。CPLB 法とは、平面波基底と局在基底を組み合わせ、周期性を持つ系の内部での局所的な高精度電子状態計算を行う手法である。今回の解析では、系全体を平面波基底、カーボンナノチューブ内部の水クラスター部分を平面波基底と局在基底で計算することで、系全体のエネルギーを次式で求める。

$$E(\text{CPLB, whole}) = E(\text{PW, whole}) - E(\text{PW, cluster}) + E(\text{LO, cluster}) \quad (1)$$

ここで PW、LO は平面波基底、局在基底を用いた電子状態計算を示す。また、各エネルギーに対する核座標微分から構造最適化計算も可能である。

$$\text{Grad } E(\text{CPLB, whole}) = \text{grad } E(\text{PW, whole}) - \text{grad } E(\text{PW, cluster}) + \text{grad } E(\text{LO, cluster}) \quad (2)$$

カーボンナノチューブには Chirality(n,m)=(5,5)のアームチェア型を使用し、内部に6つのH₂Oと一つの過剰H⁺を設定した。図2に本研究で用いた計算モデルを示す。平面波基底の電子状態計算プログラムにはVASPを使用した。汎関数にはPBE、カットオフエネルギーを500eV、k点を1x1x4に設定した。局在基底部分にはGaussian16を使用し、B3LYP/6-31G**で計算した。また、プロトン移動におけるプロトンの量子効果を露わに考慮するために、多成分理論を使用した。プロトンおよびデュートロンの基底関数には、[1s]GTFを設定した。

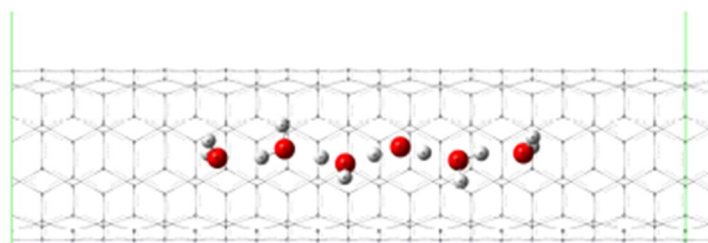


図 2. 本研究で用いた計算モデル

4. 研究成果

まず、比較のために、気相中、溶液中での $(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}^+$ の安定構造を計算した。得られた結果を図 3 に示す。

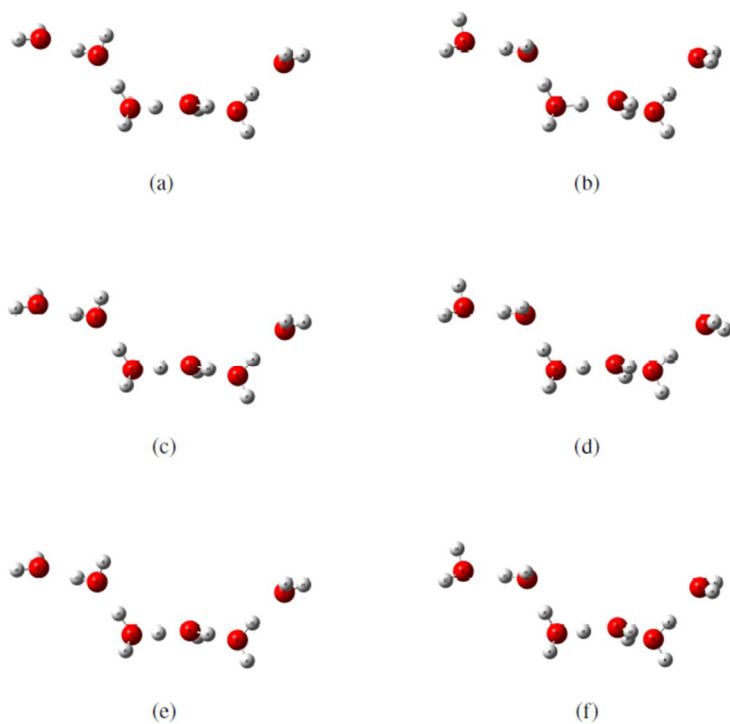


図 3. 局在基底を用いて得られた安定構造。(a)(c)(e)は気相中、(b)(d)(f)は溶液中を表す。また、(a)(b)は通常の計算、(c)(d)は量子効果を取り込んだ H^+ 、(e)(f)は量子効果を取り込んだ D^+ を表す。

また、CPLB 計算で得られたカーボンナノチューブ内での $(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}^+$ の安定構造を図 4 に示す。

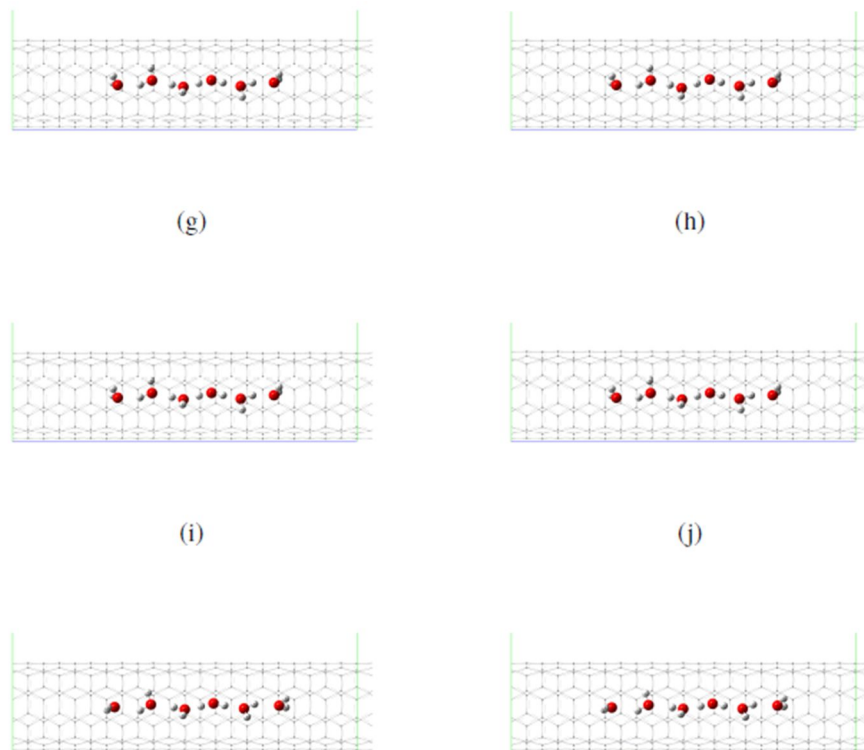


図 4. CPLB 法を用いて得られた安定構造。(g)(h)は H^+ 周辺、(i)(j)は水クラスター、(k)(l)は系全体の最適化の結果を表す。また、(g)(i)(k)は量子効果を取り込んだ H^+ 、(h)(j)(l)は量子効果を取り込んだ D^+ を表す。

各計算による安定構造について、水素結合部分の H^+ および D^+ を X 、 X と隣接する 2 つの酸素原子を X と近い順に $O1$ 、 $O2$ とする。原子間距離を R_{XO1} 、 R_{XO2} 、 R_{O1O2} とし、 H^+ と D^+ の相対位置を評価した。また、 R_{XO1} 、 R_{XO2} の差を ΔR 、さらに ΔR を R_{O1O2} で割り、酸素原子間における H^+ および D^+ の偏りの程度を示す $\Delta R / R_{O1O2}$ を算出した。 H^+ および D^+ と隣接する 2 つの酸素原子が形成する角度もあわせて算出した。水素結合部分のイメージ図を図 5 に示す。得られた結果を表 1 にまとめた。

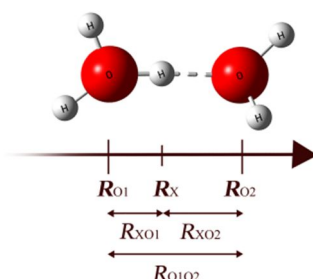


図 5. 水素結合部分のパラメータ

表 1. 各計算手法による水素結合部分の計算値

method	R_{XO1}	R_{XO2}	ΔR	R_{O1O2}	$\Delta R / R_{O1O2}$	$\angle O-H-O(^{\circ})$
LO	1.035	1.403	0.368	2.438	0.151	178.9
LO (pcm)	1.015	1.477	0.463	2.491	0.186	177.8
LO (q.e. H^+)	1.146	1.245	0.099	2.391	0.041	178.0
LO (q.e. H^+ , pcm)	1.103	1.317	0.214	2.420	0.089	177.9
LO (q.e. D^+)	1.101	1.300	0.198	2.401	0.083	178.3
LO (q.e. D^+ , pcm)	1.068	1.374	0.306	2.441	0.125	177.1
PW	1.138	1.260	0.122	2.397	0.051	175.8
CPLB(q.e. H^+) model1	1.093	1.309	0.216	2.400	0.090	177.0
CPLB(q.e. D^+) model1	1.101	1.295	0.193	2.395	0.081	177.7
CPLB(q.e. H^+) model1	1.076	1.332	0.256	2.406	0.106	176.4
CPLB(q.e. D^+) model1	1.092	1.309	0.217	2.401	0.090	177.2
CPLB(q.e. H^+) model2	1.068	1.349	0.281	2.415	0.116	174.9
CPLB(q.e. D^+) model2	1.032	1.434	0.401	2.461	0.163	172.7

pcm: 液相中、(q.e. H^+): 量子効果を取り込んだ H^+ についての計算、(q.e. D^+): 量子効果を取り込んだ D^+ についての計算

まず、気相中と溶液中における比較を行うと、いずれの場合も溶液中では気相中よりも R_{O1O2} および $\Delta R / R_{O1O2}$ の値は大きくなっている。したがって、気相中と溶液中では、溶液中のほうが酸素原子間距離は大きく、酸素原子間において、 H^+ および D^+ がより中央付近に位置することが分かった。また、 H^+ および D^+ の量子効果を取り込むことで、酸素原子間距離や H^+ および D^+ の安定位置に影響することが明らかになった。

溶液中とカーボンナノチューブ内部の比較を行うと、まず、水素結合ネットワーク構造が大きく異なっていることがわかる。これはカーボンナノチューブ内部という疎水環境が大きく影響していることが示唆される。水素結合構造に着目すると、LOとPWではカーボンナノチューブ内部のほうが液相中よりも R_{O1O2} および $\Delta R / R_{O1O2}$ は小さくなっている。H/D 同位体効果については、カーボンナノチューブ内部では、H体はD体に比べて R_{O1O2} および $\Delta R / R_{O1O2}$ が長くなっている。溶液中と比較すると、カーボンナノチューブ内部のほうが溶液中より酸素間距離および酸素原子間における H^+ および D^+ の偏りが小さいことが示唆される。また、カーボンナノチューブ内部という疎水環境が水素結合構造に影響を及ぼすことでプロトン移動における活性化エネルギーが溶液中よりも小さくなる可能性を示すことが出来た。

以上のように、本研究で開発した CPLB 法は、カーボンナノチューブ内という疎水ナノ細孔内での水素結合構造およびプロトン移動機構に関する解析に有効であることを示すことが出来た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiroki Sakagami, Masanori Tachikawa, Takayoshi Ishimoto	4. 巻 120
2. 論文標題 Hydrogen/deuterium adsorption and absorption properties on and in palladium using a combined plane wave and localized basis set method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Quantum Chemistry	6. 最初と最後の頁 e26275
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/qua.26275	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakagami Hiroki, Tachikawa Masanori, Ishimoto Takayoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Theoretical study of the H/D isotope effect of CH ₄ /CD ₄ adsorption on a Rh(111) surface using a combined plane wave and localized basis sets method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 10253 ~ 10257
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0RA10796D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yodsin Nuttapon, Sakagami Hiroki, Udagawa Taro, Ishimoto Takayoshi, Jungsuttiwong Siriporn, Tachikawa Masanori	4. 巻 504
2. 論文標題 Metal-doped carbon nanocones as highly efficient catalysts for hydrogen storage: Nuclear quantum effect on hydrogen spillover mechanism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 111486 ~ 111486
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mcat.2021.111486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 5件/うち国際学会 10件）

1. 発表者名 H. Sakagami, T. Ishimoto, and M. Tachikawa
2. 発表標題 Development of combined plane wave and localized basis sets method to treat the H/D isotope effect of adsorption of atoms/molecules on metal surfaces
3. 学会等名 The 23rd International Annual Symposium on Computational Science and Engineering（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Sakagami, T. Ishimoto, and M. Tachikawa
2. 発表標題 Development of combined plane wave and localized basis sets method toward the analysis of H/D adsorption mechanism on the metal surface
3. 学会等名 Isotopes 2019 - The Cross-Disciplinary Conference on Stable Isotope Sciences (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Sakagami, T. Ishimoto, and M. Tachikawa
2. 発表標題 Development of combined plane wave and localized basis sets method: Application of H/D adsorption on Pd(111) surface
3. 学会等名 IAMS-YCU Autumn Workshop 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Sakagami, T. Ishimoto, O. Kobayashi, and M. Tachikawa
2. 発表標題 Development of combined plane wave and localized basis sets method toward the analysis of H/D isotope effect of CH ₄ /CD ₄ adsorption on metal surface
3. 学会等名 第13回 分子科学討論会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂上 弘輝, 石元 孝佳, 立川 仁典
2. 発表標題 CPLB法の開発とRh表面へのメタン吸着に関するH/D同位体効果の解析
3. 学会等名 日本コンピュータ化学会2019秋季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂上 弘輝, 石元 孝佳, 立川 仁典
2. 発表標題 金属表面への吸着機構に関する H/D 同位体効果の理論解析
3. 学会等名 第13回 物性科学領域横断研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂上 弘輝, 石元 孝佳, 立川 仁典
2. 発表標題 金属表面への分子吸着に対する H/D 同位体効果の理論解析に向けた CPLB 法の開発
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 (2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Ishimoto
2. 発表標題 Theoretical study of electronic structure and catalytic activity in metal nanoparticles
3. 学会等名 CatScience 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Ishimoto, H. Sakagami, and M. Tachikawa
2. 発表標題 Theoretical study of hydrogen/deuterium absorption properties in Pd by using combined plane wave and localized basis set approach
3. 学会等名 MRM2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Ishimoto
2. 発表標題 Theoretical study of H/D isotope effect with metal by using combined plane wave and localized basis set approach
3. 学会等名 1st International Symposium "Hydrogenomics" (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石元孝佳
2. 発表標題 材料特性の理解と設計に向けた分子シミュレーションの活用
3. 学会等名 MBR講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石元孝佳・塚田学・大下浄治・甲斐裕之
2. 発表標題 モデルベース研究による高分子材料特性解析
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石元孝佳
2. 発表標題 Theoretical study of hydrogen absorption properties in metal nanoparticles
3. 学会等名 The 4th Korea-Japan Symposium on Hydrogen in Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石元孝佳
2. 発表標題 金属ナノ粒子の機能発現機構解明に向けた大規模電子状態計算
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Ishimoto
2. 発表標題 Electronic structure calculation of metal nanoparticles -Toward theoretical design of functionality and activity-
3. 学会等名 IAAM Advanced Materials Lecture（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂上 弘輝, 石元 孝佳, 立川 仁典
2. 発表標題 金属表面への分子吸着におけるH/D同位体効果の理論解析に向けたCPLB法の開発
3. 学会等名 第14回物性化学領域横断研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Ishimoto, H. Sakagami, M. Tachikawa
2. 発表標題 H/D isotope effect of CH ₄ /CD ₄ adsorption on Rh(111) surface using combined plane wave and localized basis set method
3. 学会等名 The 5th Asian Workshop on Molecular Spectroscopy（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------