

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550005

研究課題名(和文)大規模系のための水素の量子効果を含む第一原理量子化学法の開発と応用

研究課題名(英文)Development of large-scale first-principles quantum chemistry method with quantum hydrogen effect

研究代表者

島崎 智実 (Tomomi, Shimazaki)

独立行政法人理化学研究所・計算科学研究機構・研究員

研究者番号：40551544

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において弱い水素の量子効果を効率的に計算できる手法を開発した。水素の量子効果とBorn-Oppenheimer近似との差は、短距離の一電子ポテンシャルの形で表されることを見いだした。本研究では、弱い水素の量子効果を持つDFT法に特に注力して研究を行った。加えて、水素の量子効果がもたらす複雑な計算結果について、電子密度の点から解析を行った。

研究成果の概要(英文)：We developed an efficient theoretical methodology that takes into account the weak nuclear quantum effect of hydrogen. In our methodology the differences between the weak hydrogen (nuclear) quantum effect and the Born-Oppenheimer approximation are described by a short-range Coulomb-like one electron potential. In this study, we focused on density functional theory (DFT) with the weak hydrogen quantum effect, and show that there is no strong DFT-functional dependence of the weak hydrogen quantum effect. In addition, we show an electron density analysis to investigate complex calculation results from different DFT functionals considering the hydrogen quantum effect.

研究分野：物理化学

キーワード：水素量子効果 第一原理計算 凝集系 DFT 周期境界条件

1. 研究開始当初の背景

近年、密度汎関数理論(DFT)およびコンピュータの発達により、第一原理(ab-initio)法に基づいたコンピュータ解析が化学分野だけでなく、物理学や材料学などの多様な分野で使用されるようになってきている。しかし、密度汎関数理論には現在でもなお改善すべき多くの問題点が残されている。局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)では、HOMO-LUMO(バンド)ギャップを過小評価することや、hybrid-DFT 汎関数中に現れるHartree-Fock(HF)交換項の割合に関する物理的解釈やその決定法(JCP, **130**, 164702, 2009, JCP, **132**, 224105, 2010)、静的電子相関の効率的な取り扱い、そして分散力をどのようにDFTの枠組みで取り扱っていくか等である。これらDFTの問題点を克服するための理論的研究は現在も精力的に行われている。

本研究では、現在のスタンダードなDFT理論では取り扱われていない、分子中に含まれている水素原子(プロトン)の量子効果に注目して研究を行う。現在、広く用いられている密度汎関数理論(電子状態理論)ではBorn-Oppenheimer(BO)近似に基づき水素(プロトン)の量子効果は無視されている。タンパク質や酵素、超分子、または凝集系中での分子の振る舞いを理解・解析するためには、共有結合のような強い相互作用だけでなく、van der Waals力や配位結合、水素結合のような弱い相互作用の取り扱いが重要である。また、弱い相互作用を解析・制御することは21世紀の化学の中心問題の1つと言える。現在のスタンダードなDFT理論やab-initio量子化学理論では水素(プロトン)の量子効果は取り扱っておらず、そのため弱い相互作用を扱うために、水素(プロトン)の量子効果を効率的に扱うための手法開発は非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究ではスタンダードな密度汎関数理論(DFT)やab-initio量子化学理論では考慮されていない水素(プロトン)の量子性を調べるために、一電子演算子に基づいた高速な理論・アルゴリズムを確立させることである。さらに、タンパク質や酵素、バルク水溶媒等の凝集系に代表されるような大規模系における水素の量子効果を明らかにする。この目的のために、周期境界条件(PBC)の扱える第一原理量子科学計算プログラムを開発する。さらに、開発を行ったPBCプログラムに本研究で開発を行った水素の量子効果を扱えるアルゴリズムを組み込むことを目的とする。

3. 研究の方法

これまで non-BO 理論に関して研究を行ってきた。特に Multi-component Molecular Orbital (MC_MO)法に注目して取り組んできた(CPL, **437**, 290, 1998)。MC_MO法では、電子波動関数だけでなく、核波動関数も同時に解くことにより、核波動関数の影響を電子状態計算に取り込む。このときに核波動関数は、1s ガウス基底を用いた手法を進展させることにより研究を推進させる。

4. 研究成果

これまでのMC_MO法の研究成果から、基底状態の核波動関数の展開では1sによる記述を用いたとしても、核波動関数の強い局在性から、核の量子性を良く記述できることが示唆されている。そこで、核波動関数に1s型のガウス関数のみを採用することにより、水素(プロトン)の量子効果は一電子演算子の短距離ポテンシャルを加えることで記述できることを明らかにした。

表1 水素の量子効果を含めたH₂O分子の第一原理計算(HF/3-21G)

	開発した手法	MC_MO法 a)
Energy [a.u.]	-75.5054	-75.5054
OH distance	0.987	0.987
[]		

a) *Int. J. Quan. Chem.* **109**, 2677 (2009).

開発した手法とMC_MO法との比較を表1に示す。表1から開発した手法がMC_MO法の結果を再現していることが分かる。言い換えれば、表1は今回開発した手法の数値的な証明を与えている。よって、水素(プロトン)の量子性は一電子演算子の短距離ポテンシャルで記述されることより、非常に高速な計算への道筋が示されたことになる。

本研究によって、水素の量子効果がCoulomb-likeな一電子短距離ポテンシャルで記述されることが明らかになった。この近距離ポテンシャルは、水素の広がりを表すガウス型関数によって特徴づけられる。本研究により、このガウス型関数の指数は次の表式で表されることを示した。

$$g_{\mu} = \left(\frac{\pi M Z \rho_e(\mathbf{R}_{\mu})}{3} \right)^{1/2}$$

ここで、 M は水素(プロトン)の質量であり、

$\rho_e(\mathbf{R}_\mu)$ は水素核中心の電子密度である。

よって、水素の核波動関数の広がりには核の質量のルートに比例するだけでなく、水素核中心の電子密度のルートにも比例していることが分かる。

また、図1に B3LYP/6-31G* 法によって計算した水分子の O-H 伸長距離を変化させたときのポテンシャル図を示す。図中の点線は水素の量子効果を含まないもの、実線は水素の量子効果を含んだものを表している。これらの計算結果から、水素量子効果により O-H 伸長距離のポテンシャルは減少することが分かる。よって、O-H 結合が水素量子効果により柔らかくなることが示唆される。

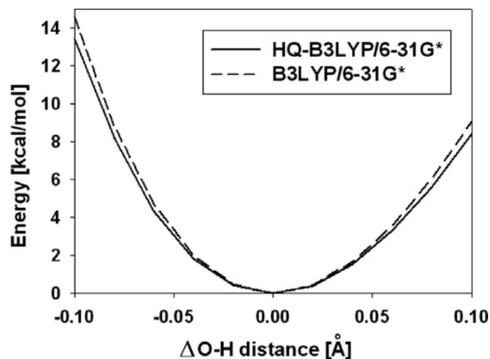


図1 水分子の O-H 伸長距離に依存したポテンシャル。計算は B3LYP/6-31G* によって求められた。

次に、水分子 2 量体間のポテンシャルを図2に示す。図中の点線は水素の量子効果を含まないもの、実線は水素量子効果を含むものを表している。図から分かるように、水素の量子効果を加えたものは、ポテンシャルが僅かに減少していることが分かる。このことから、水素の量子効果により、水分子 2 量体間の結合が緩み、水分子のネットワークはより柔らかくなることが示唆される。図3には、DFT に基づいた第一原理分子動力学(MD)法によって求められた、常温常圧下におけるバルク水の O-O 間の動径分布関数を示している(図中の実線)。図中の点線は実験値であり、DFT 計算では動径分布関数のピークを過大評価している。これは、DFT 計算では実際のバルク水と比較して硬い構造を取っていることを表している。これは、水素の量子性を無視しているためであると考えられ、本研究で開発をおこなった水素量子効果を含めた計算により、このような第一原理計算でみられる強すぎる水素結合ネットワークが改善されることが本研究により示唆された。

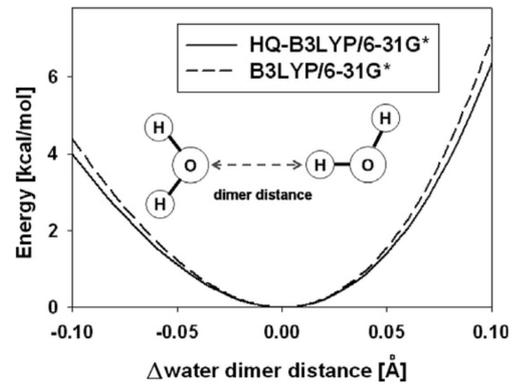


図2 B3LYP/6-31G*法によって求められた水素 2 量体間に働くポテンシャル。点線は水素の量子効果を含まない計算であり、実線は水素の量子効果を含む計算。計算結果より、水素量子効果が 2 量体間に働く相互作用を柔らかくしていることが分かる。

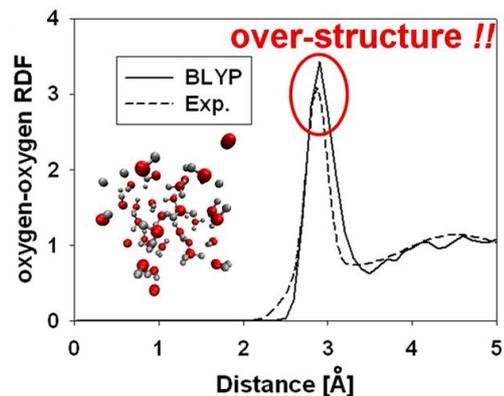


図3 第一原理計算によるバルク水の動力学シミュレーション。

このように、本研究は当初に目標としていた事柄についてはおおむね達成できたと考えられる。加えて、本研究の成果を学会および学術誌に発表を行った。詳細は次のセクションにまとめる。

最後に、研究遂行を支えて頂いた科研費に感謝の意を表したい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

全て査読有

1, T. Shimazaki, T. Nakajima, "Theoretical study of a screened Hartree-Fock exchange potential using position-dependent atomic dielectric constants", *J. Chem. Phys.*, **142**, 074109, 2015, doi: 10.1063/1.4908061, 査読有.

2, T. Shimazaki, T. Nakajima, "Dielectric-dependent screened Hartree-Fock exchange potential and Slater-formula with Coulomb-hole interaction for energy band structure calculations", *J. Chem. Phys.*, **141**, 114109, 2014, doi: 10.1063/1.4895623, 査読有.

3, T. Shimazaki, T. Kosugi, T. Nakajima, "Range-Separation Density-Fitting Band Structure Calculation with Gaussian Auxiliary Function", *J. Phys. Soc. Jan.*, **83**, 054702, 2014, doi: 10.7566/JPSJ.83.054702, 査読有.

4, R. Sakanoi, T. Shimazaki, J. Xu, Y. Higuchi, N. Ozawa, K. Sato, T. Hashida, and M. Kubo, "Different Behavior of Young's Modulus and Fracture Strength of CeO₂: Density Functional Calculation", *J. Chem. Phys.*, **140**, 121102, 2014, doi: 10.1063/1.4869515, 査読有.

5, S. Akamaru, T. Shimazaki, M. Kubo, and T. Abe, "Density Functional Theory of Methanation Reaction of CO₂ on Ru Nanoparticle Supported on TiO₂(101)", *Applied Catalysis A*, **470**, 405, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.11.016, 査読有.

6, T. Hines, I. Diez-Perez, H. Nakamura, T. Shimazaki, Y. Asai, and N. Tao, "Controlling Formation of Single-Molecule Junction by Electrochemical Reduction of Diazonium Terminal Groups", *J. Am. Chem. Soc. Communication*, **135**, 3319, 2013, doi: 10.1021/ja3106434, 査読有.

7, T. Shimazaki and M. Kubo, "Efficient density functional theory calculations with weak hydrogen quantum effect: Electron density analysis", *Chem. Phys. Lett.*, **525-526**, 134, 2012, doi: 10.1016/j.cplett.2011.12.059, 査読有.

[学会発表](計 6 件)

1, T. Shimazaki, "Rn ナノ触媒を用いた CO₂ 固定化反応の理論的研究", 未来知創造プログラムセミナー「二酸化炭素から基礎化学品を作る革新的グリーン技術の開発」, 大阪大学(大阪府吹田市), 1 Dec., 2014.

2, T. Shimazaki, T. Nakajima, "Theoretical study on dielectric-dependent screened Hartree-Fock and Slater potentials with Coulomb-hole interaction", Vietnam Malaysia International Chemical Congress, Hanoi, Vietnam, 7 Nov. 2014.

3, T. Shimazaki, T. Nakajima, "Development of range-separation density-fitting approach for band structure calculations based on Gaussian basis set", 18th Malaysian International Chemical Congress, Kuala Lumpur, Malaysia, 3 Nov. 2014.

4, T. Shimazaki, T. Kosugi, T. Nakajima, "Development of first-principles calculation method under periodic boundary condition for material quantum chemistry", 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 東大寺総合文化センター(奈良県奈良市), 4 Dec. 2013.

5, T. Shimazaki, "Effects of screened Hartree-Fock (HF) exchange term on first-principle band structure calculations with periodic boundary conditions", 17th Malaysian Chemical Congress, Kuala Lumpur, Malaysia, 15 Oct. 2012.

6, T. Shimazaki, "Ab-initio band structure calculation with screened Hartree-Fock (HF) exchange potential", Cambodian Malaysian Chemical Conference, Siem Reap, 19 Oct. 2012.

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島崎 智実 (Shimazaki Tomomi)

独立行政法人理化学研究所・計算科学研究機構・研究員

研究者番号： 40551544

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：