

平成30年6月6日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05386

研究課題名(和文)凝縮系水素が発現する特異状態の分子内・分子間ダイナミクスによる計算科学的解明

研究課題名(英文) Intermolecular and intramolecular dynamics of anomalous condensed-phase hydrogen systems

研究代表者

金 賢得 (Kim, Hyeon-Deuk)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：30378533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：孤立分子から固体まで広範な分子凝集系に適用可能な、量子分子動力学法と呼べる新手法を開発した。本手法では、フェルミオンとして電子ガウス波束を扱うことでパウリの排他律を取り入れており、モデルポテンシャルや経験的パラメータの導入が一切不要となった。本手法を用いて、10K以下の過冷却水素では超流動の前兆現象と思われる水素核の異常な量子性が顕在化することを予言した。また、水素凝集系で初めて非平衡熱伝導状態を実現し、拡散運動の低下など分子間ダイナミクスの抑制と、H-H振動スペクトル強度の増幅など分子内ダイナミクスの活性化が、熱流のみによって引き起こされる「動的秩序化」と呼べる現象が発生することを報告した。

研究成果の概要(英文)：We computationally realized and investigated supercooled hydrogen liquid by a recently developed non-empirical real-time molecular dynamics method, which describes non-spherical hydrogen molecules with the nuclear quantum effects. We demonstrated that the hydrogen supercooled liquid is not a simply cooled liquid but rather exhibits intrinsic structural and dynamical characters including a precursor of tunneling and superfluidity which neither normal hydrogen liquid nor solid possesses. In addition, we for the first time performed non-equilibrium molecular dynamics simulations of hydrogen molecules under a temperature gradient taking into account nuclear quantum effects. We found the dynamical ordering of translational and H-H vibrational motions of molecules purely induced by the heat flux despite the little structural ordering, which can be regarded as molecular self-solidification for efficient heat conduction.

研究分野：物理化学、化学物理、計算科学

キーワード：水素 凝縮系 核量子性 量子分子動力学法

1. 研究開始当初の背景

水素に関する研究は、最も“シンプル”な分子性凝集相(気体・液体・固体)を形成することへの興味から、非常に長い歴史を持つ。水素は、最外殻がs軌道で最小の原子半径を持ち、かつ最軽量の核を持つという特異性によって、プロトン単体はもちろん、エネルギー散逸のある凝集系に至るまで、様々な局面で強い核量子性を示す。例えば、バクテリオロドプシンなど生体内の水分子配位におけるプロトンの著しい非局在化や、プロトン移動時のエネルギーバリアの激減は、水素の持つ核量子性が生体機能そのものに大きな影響を及ぼすことを示唆する。最も“シンプル”な分子性液体・固体であるはずの液体・固体水素も、水素核を古典的に取り扱った場合、液体水素の動径分布関数の第一ピークが劇的に増大してしまうこと、液体水素の拡散係数のシステムサイズ依存性が真逆になってしまうことが報告されている。これらは、水素核のゼロ点エネルギーによる効果や、核の非局在化による実効体積及び分子間相互作用の変化に起因する。高圧固体水素では、結晶構造そのものや分子配向までが劇的に変化してしまうことが示唆された。そして今でも、約1Kの極低温で起こると期待される水素超流動や、近年また新たな相(Phase IV)が発見された超高圧固体水素、そしてここ最近になって報告され大きな話題となっている金属水素の実現の可能性など、未だに達成・発見が続く未知の水素量子凝集相が多く存在する。

水素核のゼロ点エネルギーや非局在化といった核量子性を記述するため、経路積分に基づく従来の手法では、「1個の水素核」を「N個の調和振動子バネでつながれた古典ビーズ群」として表現した。しかしながら、経路積分ではビーズ群の集団的な特徴づけ(制御)のため熱平衡状態の分配関数を導入する必要があり、(1)統計平均のみが物理的意味を持ち、各水素核の微視的ダイナミクスを追えない、(2)平衡状態に適用が限られる、(3)計算コストが飛躍的に増大する、という欠点知られている。

研究代表者は最近、核と電子を同時にガウス波束化することで、孤立分子から固体まで、広範な凝集系に適用可能な、量子分子動力学法と呼べる新手法(Nuclear and Electron Wave Packet Molecular Dynamics法、NEWPMD法)を開発した。NEWPMD法では、フェルミオンとして陽に電子波束を扱うことでパウリの排他律を取り入れており、モデルポテンシャルや経験的パラメータの導入が一切不要となった。実際、導出された分子間相互作用ポテンシャルは、Lennard-Jonesポテンシャルに特徴的な長距離分散力を表現できており、飽和蒸気圧下の液体や固体をはじめ、幅広い量子凝集系への適用が可能となった。これ以外にもNEWPMD法は、(1)アンサンブル平均だけ

ではない水素核の微視的ダイナミクスが実時間で追える、(2)分子配向/libration/H-H振動といった微視的自由度を記述できる、(3)水素核の時間発展がシンプルな運動方程式の形で書かれているため計算コストが格段に抑えられる、(4)多彩な非平衡系に適用できる、といった独自の優位性を持つ。

実際にNEWPMD法を用いて、液体水素の構造や輸送係数を、その異常な温度依存性・システムサイズ依存性まで含めて再現することに成功している。さらに、分子配向/libration/H-H振動/溶媒和構造といった分子内・分子間自由度の動的挙動を議論することで、液体水素の新たな分子ダイナミクス描像を提起してきた。一方で、安定な六方最密構造を持つ固体水素も実現し、液体とは異なるジグザグ型の近接構造や、実験値に近い安定的なフォノンモード、そして液体から固体への相転移によるlibration振動数やHH振動数の不連続飛びまでを記述することに成功している。

2. 研究の目的

本研究では、未知の量子凝縮相である過冷却水素の存在を計算によって初めて示し、同じ温度の固体とも、構造の近い液体とも異なる特異な性質を示す。また、温度勾配下の熱伝導状態にある非平衡系を初めて実現し、直接非平衡系ならではの性質を提示する。

3. 研究の方法

研究代表者はこれまで、水分子の水素核を質点ではなくガウス波束として表現し、ガウス波束の幅とそれに共役な運動量を含む保存量としてのハミルトニアンを導出した。そうすることで、核波束に関する運動方程式を確立し、核量子性を取り入れた水の半量子分子動力学法を開発した。これは核波束の実時間半量子分子動力学法を分子凝集相で実現した初めての例である。実際、開発した半量子分子動力学法を用いて、液体水における数値実験を行い、莫大な計算コストを要するセントロイド分子動力学法やリングポリマー分子動力学法の主要な結果(拡散係数の増大・第一溶媒和構造の弱化・OH振動の赤外スペクトルのred shift)を再現することに成功している。また、微視的な水素核の波束ダイナミクスとメゾスコピックな水素結合ネットワークの組換えダイナミクスの相関を初めて考察し、水素核波束が非局在化する時、水分子のO-H結合が収縮し、水素結合数が減ってケージ脱出などのメゾスケールの水構造変化が起こる、という新たな分子ダイナミクス描像を見出した。これらは、核波束の実時間分子動力学を可能にしたからこそ得られた結果である。しかしこの半量子分子動力学法においては、水のモデルポテンシャルを事前に与えており、フェルミオンである電子は動力学的扱いの対象外となっていた。

研究代表者は最近、核だけでなく電子も同

時にガウス波束化することで、孤立分子から固体まで広範な凝集状態に適用可能な、普遍性の高い量子分子動力学法と呼べる NEWPMD 法を開発した。本手法の物理的特徴は、「1. 研究開始当初の背景」で述べた通り、従来のセントロイド分子動力学法 / リングポリマー分子動力学法や、上述の研究代表者の半量子分子動力学法とも一線を画す。以下では、量子分子動力学法の基本原理や特徴を簡潔に解説する。

研究代表者はまず、水素分子間・分子内相互作用ポテンシャルの期待値を核と電子のガウス波束群からなる波動関数から陽に導出した。そのためにまず、水素分子の二量体を、4つの核波束と4つの電子波束からなる波動関数によって表現した。各水素核波束は可変ガウス型波束として導入される。ガウス型核波束は、核の中心座標と波束幅、これらに共役な運動量成分2つという高々4つの変数によって特徴づけられる。ガウス型波束のメリットとして、(1)不確定性原理が自動的に満たされる、(2)調和ポテンシャルで厳密解になるためポテンシャル面の局所情報のみで良い記述を与える、(3)ガウス積分によって期待値積分を解析的に実行しやすい、という点があげられる。NEWPMD 法ではガウス波束1個が水素核1個に対応していて物理的意味が明確であり、分配関数に基づく特徴づけ等は不要である。また、基底関数を1つ(ガウス波束1個=水素核1個)にして、そのまま多体凝集系へ一般化したため、基底関数を増やして多数のガウス波束を導入した際に見られる解の不安定化(overcompleteness 問題)を回避できるのも大きな利点である。一方で、電子波束の扱いにはさらなる工夫が必要である。研究代表者は孤立系水素分子の計算から、(1)電子波束幅と H-H 結合長に線形比例関係がある、(2)電子波束の中心座標は各時刻における同一分子内の2つの水素核波束の重心位置にあることを見だし、各水素分子内の電子波束の関数形を最終的にとした。NEWPMD 法では元々電子波束が自由に動けるため、この電子波束形は、与えた波動関数の範囲内で、共有結合配置とイオン配置が絶妙な割合で最安定混合した電子構造を実現している。通常の第一原理計算では、s 軌道・p 軌道・d 軌道など多くの形の軌道(分極基底)や、サイズの違う軌道(split valence 基底)を、座標固定して導入するが、今は電子波束が浮動し、かつ可変であるため、電子波束が二種類の大きさを持った水素分子の中央に移動したりして、このような最安定構造を取る。すなわち、単一のスレーター行列式から電子相関を全く含まない Hartree-Fock 法と、強相関極限である Heitler-London 法のちょうど中間的な状態を取っていて、非局所な電子相関を実効的に取り入れられているのである。このことが、NEWPMD 法における長距離分散力の実現に大きく寄与している。

以上のように定めた水素分子二量体の波動関数を用いると、ラグランジアンに関する作用積分を直接計算できる。ここでハミルトニアンは、(1)電子の運動エネルギー項、(2)電子-電子クーロンポテンシャル項、(3)核-核クーロンポテンシャル項、(4)核-電子クーロンポテンシャル項の和である。作用積分に時間依存変分原理を施すことで、核波束を特徴づける4つの変数に対する運動方程式を導ける。ここで、保存量であるハミルトニアンは、核波束の自由度を含んで拡張される。

電子の交換積分項が現れる項の期待値計算については、元々4体までの電子交換積分項を全て含むが、研究代表者はそれらの内かなりの項を簡略化できることを見出した。その結果、計算コストを劇的に抑えつつ、分子内振動や分子間の長距離分散力を適切に記述するために必要な項だけを残すことに成功した。

N 体の水素分子凝集系ハミルトニアンへの拡張は、水素分子二量体のハミルトニアンを足し合わせることで可能となる。ただし、二量体を足し合わせることで生じるオーバーラップ分(単体水素分子の内部エネルギー)を差し引く必要がある。この N 体のハミルトニアンを運動方程式の拡張ハミルトニアンとして用いることで、N 体の水素分子凝集系の NEWPMD 法が実行可能となる。

水素分子凝集系の初期構造としては、六方最密格子上に水素分子をランダム配向させ、目的の熱力学状態のモル体積に合わせて、総分子数と周期境界条件を課したシミュレーションボックスサイズを設定している。系の平衡化中は、熱浴は波束中心速度のみに接触させた。以下で示す結果は全て、平衡化後のマイクロカノニカルシミュレーションから得たものである。計算コストは、最近並列化に成功し、16 core での計算で、1200 個の水素分子(2400 個の水素核)凝集系の 1 ps のシミュレーションが約 9 分で完了する。

4. 研究成果

開発した NEWPMD 法を用いて、過冷却水素を達成し、各水素核の実時間ダイナミクスに基づく動的解析を行った。水素は凝固点が 13.8 K と比較的高く、最軽量で最小という分子特性のため移動度(mobility)が非常に高い。また分子間相互作用も強いので、非常に効率的な固化が起こり、マイクロジェット膨張冷却を用いてもいまだに過渡的にしか過冷却状態を達成できていない。この未知の量子凝集相を計算科学的に実現し、その特性を先導的に提示することは、将来の過冷却水素および超流動水素達成へ向けて重要な意味をもつ。これは、孤立分子から固体までの幅広い凝集状態に、経験的パラメータの再構成などを必要とせず、統一的に適用できる NEWPMD 法だからこそこの挑戦である。

本手法により過冷却水素は同じ温度の固

体と比べてより低密度であるにもかかわらず、動径分布関数の第一ピークがより近距離に出現することが分かった。これは過冷却水素の最近接構造がT型であり、ジグザグ型で安定な周期構造を持つ固体水素よりも、より強い引力で周辺分子が引き寄せられるためである。極低温過冷却水素における平均二乗変位は、メソスケールクラスター内の準安定なフォノン振動を反映した plateau 状態と、クラスターそのものの緩やかな変形を反映した遅い緩和部分(いわゆる 緩和)を持つ。一方で、温度が融点に近づくと二つの領域の区別が急激に消失していき、液体水素の場合の直線的な振舞いに漸近していく様子が見てとれた。

温度依存しない安定な格子フォノンを固体で得た時と同じ物理量を過冷却水素の場合に計算してみると、ガラス状態に普遍的にみられるボゾンピークが発現した。このボゾンピークは温度上昇とともに red shift しつつ弱まり、最終的に融点を超えるとほとんど目立たなくなる。研究代表者はこの red shift が、温度上昇によるメソスケールクラスターの崩壊に伴う現象であると libration ダイナミクスから同定した。さらに、このピークが低温になるにつれて固体水素の格子フォノン振動数に漸近していく事実と合わせて、このボゾンピークがメソクラスター内の部分的に崩壊したフォノンモードによって引き起こされていると結論づけた。これは、「ボゾンピークはガラス材料の低温熱物性を直接的に担っている」という予想とも整合する。このフォノンスペクトルにおける 5 cm^{-1} 付近の低振動数には、10 K 以上でのみ、並進運動を反映したピークが出現する。このことから、同じ過冷却水素でも 10 K 以下では並進運動がほぼ凍結された異なるダイナミクスが存在することが示唆された。最後に、水素核の量子性が過冷却水素においてより顕在化することを紹介する。過冷却水素において H-H 結合長分布は、温度低下とともに熱揺動の減少によって鋭くなるという、ごく自然な振る舞いを示す。通常は、H-H 結合長と水素核波束は「H-H 結合長が延びると分子内核波束同士の反発力が弱まり、核波束は非局在化(増幅)する」という単純な運動関係にある。しかし、水素核の波束幅分布は 10 K 以下の極低温過冷却水素において異常な振舞いを示し出す。例えば、5 K の分布は 10 K の分布よりも広くなり、もはや単純な運動関係にはない。この核波束の異常な振る舞いは、水素核波束幅分布のピーク高さと H-H 結合長分布のピーク高さの比を求めることで説明できる。10 K 程度までは、この比は固体・液体問わずほぼ一定であり、H-H 結合長と水素核波束幅が単純に連動していることが分かる。ところが、10 K よりも低温領域に入ると、この単純連動は崩れ、ピーク比は大きく増大する。この比の増大は、水素核の異常な局在化・非局在化を意味し、すなわち水素核量子性の異常

な顕在化を示唆する。この事実は、上で見たように 10 K 以下では並進運動が凍結し、過冷却水素の不均一な構造の中でトラップされた水素核が周囲の水素分子からより強い引力あるいは斥力を受け、核波束の異常な局在化・非局在化を引き起こされたとして説明できる。温度が下がるほど強調されていくこの水素核量子性の異常な振舞いは、最終的に約 1 K で起こるとされている水素超流動につながる前兆現象であると期待される。

最近では、水素凝集系で初めて非平衡熱伝導状態を初めて実現し、拡散運動の低下など分子間ダイナミクスの抑制と、H-H 振動スペクトル強度の増幅など分子内ダイナミクスの活性化が、熱流のみによって引き起こされる「動的秩序化」と呼べる現象が発生することを報告した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計10件)

Kim Hyeon-Deuk、Koji Ando、Dynamical and structural analyses of solid hydrogen under vapor pressure、The Journal of Chemical Physics (Communication)、査読有、143 巻、2015、171102

DaeGwi Kim、Shougo Tomita、Kazuma Ohshiro、Taichi Watanabe、Takenobu Sakai、I-Ya Chang、Kim Hyeon-Deuk、Evidence of quantum resonance in periodically-ordered three-dimensional superlattice of CdTe quantum dot、Nano Letters、査読有、15 巻、2016、4343-4347

Kim Hyeon-Deuk、Joonghan Kim、Oleg V. Prezhdo、Ab initio analysis of Auger-assisted electron transfer、Journal of the Physical Chemistry Letters、査読有、6 巻、2015、244-249

Ronald Ulbricht、Shuo Dong、I-Ya Chang、Bala Murali Krishna Mariserla、Keshav M. Dani、Kim Hyeon-Deuk、Zhi-Heng Loh、Jahn-Teller-induced femtosecond electronic depolarization dynamics of the nitrogen- vacancy defect in diamond、Nature Communications、査読有、7 巻、2016、13510

I-Ya Chang、DaeGwi Kim、Kim Hyeon-Deuk、Controls of electronic structures and phonon dynamics in quantum dot superlattice by manipulating interior nano space、ACS Applied Materials & Interfaces、査読有、8 巻、2016、18321 - 18327

Kim Hyeon-Deuk、Koji Ando、Distinct structural and dynamical difference between supercooled and normal liquids of

hydrogen molecules、Physical Chemistry Chemical Physics (Communication)、査読有、18 巻、2016、2314 - 2318

I-Ya Chang、DaeGwi Kim、Kim Hyeon-Deuk、Control of multiple exciton generation and electron-phonon coupling by interior nano space in hyper-structured quantum dot superlattice、ACS Applied materials & Interfaces、査読有、9 巻、2017、32080 - 32088

Jingui Duan、Masakazu Higuchi、Jiajia Zheng、Shin-ichiro Noro、I-Ya Chang、Kim Hyeon-Deuk、Simon Mathew、Shinpei Kusaka、Easan Sivaniah、Ryotaro Matsuda、Shigeyoshi Sakaki、Susumu Kitagawa、Density gradation of open metal sites in the mesospace of porous coordination polymers、査読有、The Journal of American Chemical Society、139 巻、2017、11576 - 11583

Kiharu Abe、Kim Hyeon-Deuk、Dynamical ordering of hydrogen molecules induced by a heat flux、査読有、Journal of the Physical Chemistry Letters、8 巻、2017、3595 - 3600

Taichi Watanabe、Kohji Takahashi、Kunio Shimura、Hang-Beom Bu、Kim Hyeon-Deuk、DaeGwi Kim、Synthesis of type-I CdTe core and type-II CdTe/CdS core/shell quantum dots by a hydrothermal method and their optical properties、査読有、Bulletin of the Chemical Society of Japan、90 巻、2017、52 - 58

〔学会発表〕(計7件)

日本物理学会春季大会(早稲田大学)シンポジウム「プロトネーション イントゥ ダークネス: 生体分子機能理解の為の水素位置情報」、“水素核量子性を取り入れた凝縮系の分子動力学シミュレーション”

第5回 新化学技術研究奨励賞 受賞講演(新化学技術推進協会 会議室)“革新的光機能を発現する高次ナノ構造体の計算科学的デザインと高次ナノ材料設計指針の先導的提案”

第8回 分子科学会奨励賞 受賞講演(神戸大学)“核量子性を取り入れた量子分子動力学法の構築と水素分子性量子凝縮体への分子科学的アプローチ”

第10回 日本物理学会 若手奨励賞 受賞講演(東北学院大学)“核量子性が凝縮系物性に与える影響の計算科学的実証と解明”

水和ナノ構造研究会(ATI 新世代研究所)“水素核の量子性を取り入れた量子分子動力学法の構築と、水および水素凝縮相の未知物性の発見と解明”

先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会(新化学技術推進協会)“ナ

ノ素子・ナノ複合体・高次ナノ構造体における革新的光機能の計算科学的探究”

The Asian Photochemistry Conference 2016 (Nanyang Technological University、Singapore)、“Controls of electronic structures and photoexcited dynamics in quantum dot superlattice by manipulating interior nano space”

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/organization/member/kim.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金賢得 (KIM、Hyeon-Deuk)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 30378533