

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656139

研究課題名（和文） QMDの高速化に向けた相互作用積分の数値解法に関する研究

研究課題名（英文） Numerical Study on Interaction Integral for Improvement of QMD

研究代表者

土井 謙太郎 (DOI KENTARO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20378798

研究成果の概要（和文）：電荷移動を伴う化学反応系に対して、分子動力学解析を効率的に行うための新規手法を提案する。原子核と電子の複合ダイナミクスを扱う量子分子動力学解析（QMD）において律速となる電子状態解析の効率化が重要な課題である。そこで、反応過程に強く寄与する電子のみに注目し、それらに対して量子力学計算を用いることにより原子核とともに時間発展させる。これにより、非平衡かつ非定常の電子の振る舞いを加味した効率的なQMD解析が可能となる。

研究成果の概要（英文）：We propose an effective method of molecular dynamics (MD) simulations for chemical reaction systems in which charge transfer plays an important role. Improvement of an efficiency of electronic structure computations is a key issue to treat both atomic and electron motions by using quantum molecular dynamics (QMD) simulations. Here, we focus only on electrons strongly contribute to reaction processes and execute quantum mechanical computations for the electrons following atomic motions. As a result, an effective technique in QMD method, which can treat electron dynamics in non-equilibrium and unsteady conditions, has been developed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：分子流体力学、量子分子動力学、数値積分法、原子・分子物理

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ構造物表面における生体高分子の流動現象など分子間力やクーロン相互作用が支配的となる領域でのダイナミクスに関する理論的研究が注目されている。そこでは、従来の分子動力学(MD)法では扱いが困難である電荷移動が現象を支配する主要因であると考えられている。たとえば、材料表面に対する水素分子の解離吸着過程は電荷移動を考慮することにより初めてその現象を解析することが可能となる。現在、原子核と電子のカップリング計算を行うための方法がい

くつか提案されているが、従来のMD解析の上に計算負荷が増大することは必然的である。我々のターゲットは生体高分子やナノ構造物表面における吸着現象のような大規模系のMD解析であり、少なくとも $10^3$ オーダの原子を含む系に対する動力学解析を必要とする。このような大規模分子系のMD解析において電荷移動の効果を考慮する方法として、量子化学で発展してきたQM/MM法や固体物理学のCar-Parrinello法などが知られているが、分子流体を対象とした良法は未だ十分に発展しているとは言えない。

### QMD system

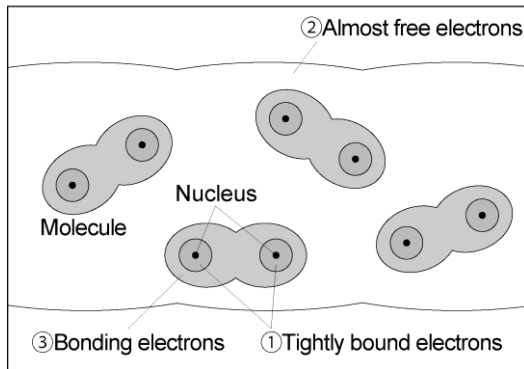


図 1. 原子核周りの電子の模式図.

## 2. 研究の目的

我々の対象とする系は、化学反応よりも長時間スケールの現象(たとえば拡散過程など)を扱う必要があることから、量子化学や固体物理学の分野で要求される精密な電子状態解析を行うことは、現状の MD 解析に対して必ずしも有利に機能するとは言えない。そこで本研究では、系の電子に対して、図 1 の模式図に示すように「原子核と強く結合してイオンを形成する電子」、「ほとんど自由な電子」および「原子間の結合に関与する電子」に分類し、電荷移動(化学反応)に寄与する電子のみを抽出して MD 解析に取り込むことにより、原子・電子複合ダイナミクスの効率化を図る。ここで得られる結果は、生体高分子等の大規模系における電荷移動を伴う分子流動解析の発展にとって有益なものとなることが期待される。

## 3. 研究の方法

イオンとしての扱いが可能な電子は原子核の電荷として扱うことができ、ほとんど自由な電子は空間に一様分布する電子と考えることができることより計算量にはほとんど影響を与えない。これらの手法は現在の MD 解析コードでも汎用的に実装されている。一方で、結合に関与する電子は量子力学に基づいて計算する必要があることから、精緻な空間積分による足し上げを行うかまたはそれに相当する良法を見出す必要がある。ここでは、電子に対してクラス分けを工夫することにより、計算負荷の増大を軽減し、つまりは量子分子動力学(QMD)計算の高速化に繋げることに挑戦する。本研究では、そのような系に対する QMD 解析を実現するため、電子の分類法を提案するとともに、量子として振る舞う電子については、原子状態の厳密解に近い基底関数を用いることにより波動関数の展開項数の増大を抑制し、原子核中心近傍における積分の困難を回避することを可能とする解析法の確立を目指す。研究期間内に、電子の分類法、電子波動関数の展開法およびクーロン相互作用を

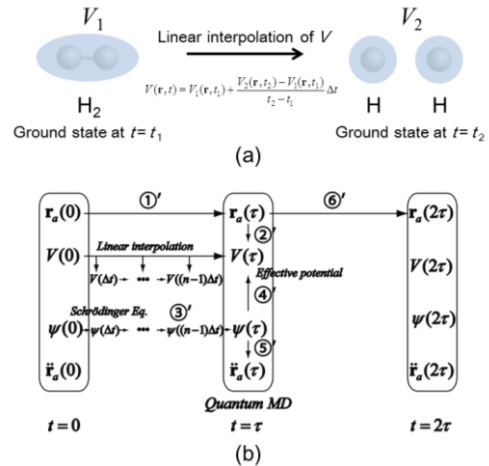


図 2. QMD 法の概略：(a)静電ポテンシャルの内挿および(b)時間発展の手順.

はじめとする相互作用積分の改善を念頭に置いて研究開発を遂行する。

## 4. 研究成果

### 4. 1 QMD における電子波動関数の時間発展

本研究で提案する QMD 法の手順を図 2 に示す。まず、原子核の移動に伴う電子波動関数の振る舞いを調べるために、原子核が微小距離だけ移動したときの始点  $t_1$  と終点  $t_2$  の静電ポテンシャル(それぞれ  $V_1(\mathbf{r}, t_1)$  および  $V_2(\mathbf{r}, t_2)$ ) を電子状態解析により求め、それらの間の時点におけるポテンシャルを線形に内挿し、

$$V(\mathbf{r}, t) = V_1(\mathbf{r}, t_1) + \frac{V_2(\mathbf{r}, t_2) - V_1(\mathbf{r}, t_1)}{t_2 - t_1} \Delta t \quad (1)$$

それを用いて Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

を数値的に解くことにより電子波動関数  $\psi(\mathbf{r}, t)$  の時間発展を可視化する。ここで、 $m$  は電子の質量、 $\hbar$  は Planck 定数である。図 3、4 にメタン分子の分解反応について QMD 解析を行った結果を示す。図 3 は、 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$  の解離過程における 3~5 番目のエネルギー準位にある波動関数の時間発展と終状態の基底状態を示す。これより、いずれの準位の波動関数も  $t=1.2$  fs までは基底状態に近い波動関数の形状を示すが、 $t=2.4$  fs では波動関数の節が増えていることが分かる。節の増加は電子がエネルギー的に励起していることを意味し、時間発展により基底状態から離れた状態に遷移していることが分かる。図 4 は、図 3 の逆反応で  $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$  の吸着過程の時間発展を示している。この結果からも明らかに、吸着の過程において電子が基底状態から励起状態に遷移しているといえる。これら両方向の反応過程から、始状態として基

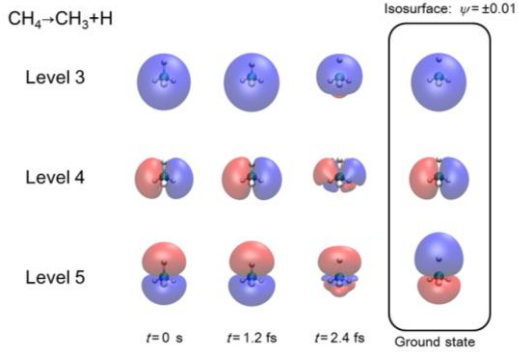


図 3.  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$  の反応過程における電子波動関数の時間発展。

基底状態にあったとしても、原子核が移動する過程で、電子の運動に摂動が加えられることによりエネルギー的に励起することが示された。これは、分子同士が衝突して化学反応が起こる現象の本質を示すものであると考えられる。基底状態の電子状態解析と MD 解析をカップルした第一原理 MD (*ab initio* MD) が知られているが、これらの方法では、電子は常に基底状態にあり励起状態を介した電荷移動を記述することが困難であるが、本研究の導いた結果はそのような問題を克服するための第一歩を踏み出すものであるといえる。一方で、現実には、励起状態が持続する時間はごく短時間であり、エネルギー散逸により終状態の安定な状態に落ち着く過程が存在するはずであるが、本手法ではまだ散逸過程を考慮するには至っていない。図 3, 4 で電子状態の変化を定量的に評価するために、反応における解離・吸着に強く寄与する C 原子と H 原子の電荷 (Mulliken 電荷) の変化を図 5 に示す。比較のため、各点における基底状態の電荷 (図中 *Ab initio* と表記) についても同時にプロットしている。これより、反応過程に関与する H 原子は正に、C 原子は負に帯電する傾向については *Ab initio* と QMD の結果は定性的に一致していることが分かる。一方で、QMD において 0.3 fs あたりで H と C の正負の分極が急激に増加すること

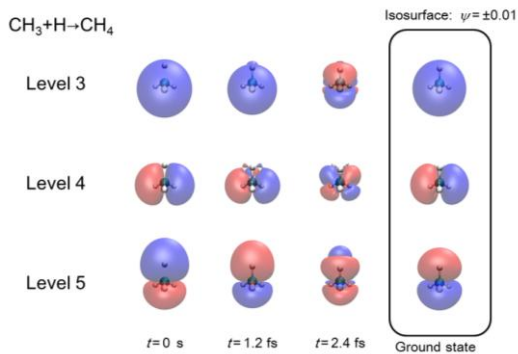
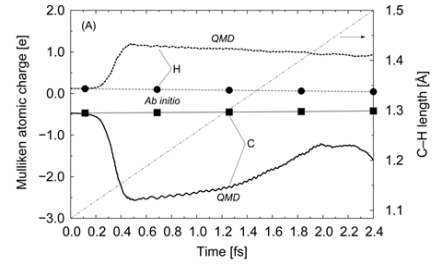
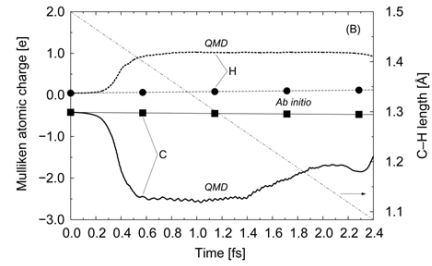


図 4.  $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$  の反応過程における電子波動関数の時間発展。



(a)  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$



(b)  $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$

図 5.  $\text{CH}_4$  の (a) 分解反応と (b) その逆反応における C 原子と H 原子の Mulliken 電荷の時間変化。

が示され、定量的には大きな差が見られる。また、QMD では時間発展とともに電子の微小振動が励起されていることがわかる。本 QMD の応用として、構造的なひずみを持つグラフェン表面における水素分子の解離吸着の解析を行った結果を図 6 に示す。この結果から、始状態として安定な水素分子がグラフェン表面に近づくとともに一方の H-H 結合が切れる過程で電子が励起し、離脱する H 原子上で電子が振動しながら存在していることが示されている。終状態の基底状態と比較すると、波動関数の分布としては同様であるが、励起状態のために電子波動関数に節が生じていることが示されている。上述のように、本手法により電子の励起状態を考慮した MD 解析を実現した。一方で、基底状態→励起状態→基底状態の反応過程には散逸過程を考慮する必要があることが明らかになり、

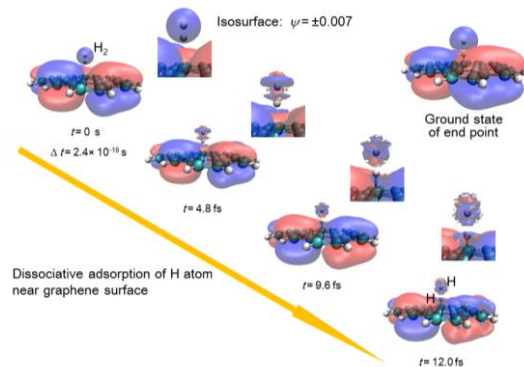


図 6. グラフェンにおける水素分子の解離吸着過程における電子波動関数の時間発展。

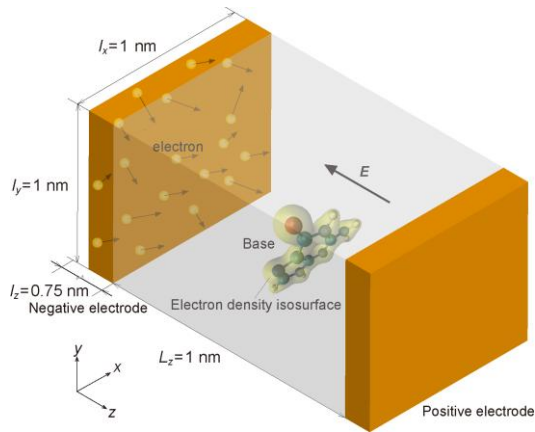


図 7. ナノギャップ電極間の塩基分子による電子散乱モデルの模式図。

この点については引き続き検討すべき課題である。

**4. 2 定電流状態** 電子の運動に対してエネルギー散逸過程を考慮するために、電子が分子に衝突することによる運動量変化の結果として定電流状態に至る過程を模擬することを考える。図7に示すように検査体積の入り口側リザーバにおいて質点である電子が平衡分布の状態にあるとする。電極間に電圧を印加することで電場が生じ、電子が加速運動するために平衡が乱される。さらに、電子の軌道上に分子が存在すると、そのポテンシャル場によって入射した電子は散乱される。このとき、印加する電圧を適切に設定することにより、検査体積入り口側の流束と出口側の流束が一定になる条件を見出すことができる。これを定電流状態とする。本研究では、ナノギャップ電極間に挟まれた塩基分子を想定し、その電流電圧特性を調べ、コンダクタンスについて実験結果と比較した。図8はグアニン、アデニン、シトシンおよびチミンに対する電流電圧特性である。この結

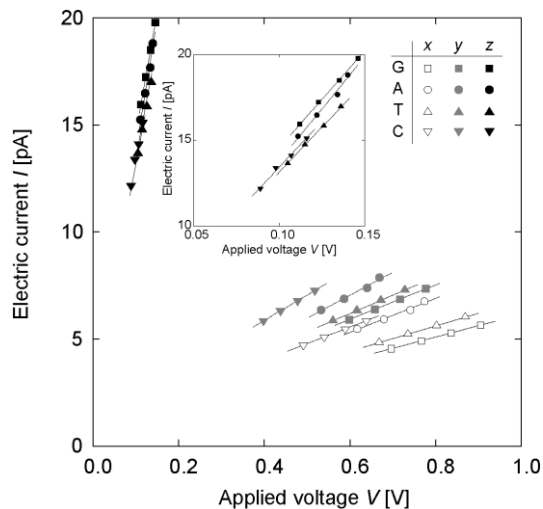


図 8. 電子散乱により得られた定電流状態の電流電圧特性。

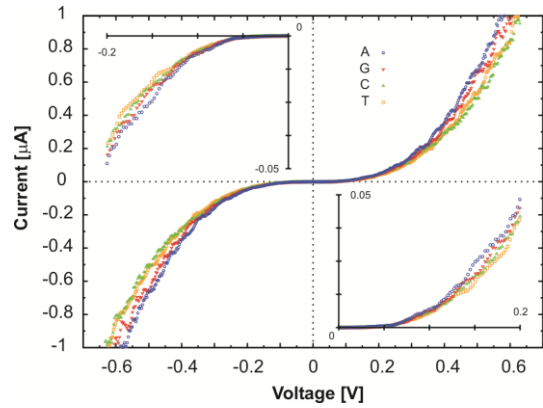


図 9. Heisenberg の不確定性原理に基づく塩基分子 (グアニン(G), アデニン(A), シトシン(C), チミン(T)) の電流電圧特性。

果から得られるコンダクタンスの大小関係は実験結果と定性的に一致することが示された。本解析では、量子効果を考慮せず電子を質点として扱っているが、電極から入射する「ほとんど自由な電子」が分子の静電ポテンシャルに散乱されることで実験結果をよく説明することがわかり、原子と電子の間での運動量変化から定常状態が導かれることが示された。今後は、本結果を基に、電子を量子力学に従って記述するとともに周囲との相互作用によるエネルギー散逸の効果を考慮することで前節最後に挙げた課題が克服されることが期待される。

**4. 3 電流電圧特性に対する量子効果** 前節の結果に基づいて、外部電場に対する分子の電子状態変化を調べることにより、電荷移動に対して影響を考慮すべきエネルギー準位を抽出することを考える。ここで、Saminario らの先行研究[D.O. Ortiz and J.M. Seminario, J. Chem. Phys., vol.127 (2007) pp.11106(4pages)]より、量子効果を考慮した電流として Heisenberg の不確定性原理より  $I \leq 2\Delta Q\Delta E/\hbar$  を用いて評価する。ここで、 $\Delta Q$  は電荷量の変化および  $\Delta E$  はエネルギー変化である。 $\Delta Q$  は化学ポテンシャルの変化から、 $\Delta E$  は電場に対する応答として双極子に起因するエネルギー変化から導出した。これらの変化は、電場を印加することにより誘起されるものとし、平衡状態との差より導出する。本研究では、等号を満足するときの電流電圧特性を示すこととし、前節同様にグアニン、アデニン、シトシンおよびチミンについて特性を調べた。図9に4種の塩基が示す電流電圧特性を示す。この結果は、実験結果と前節の解析結果とも定性的に一致している。我々の先行研究[K. Doi et al., J. Mol. Struct.: THEOCHEM, vol. 939 (2010), pp.97-105]において、塩基分子の最高占有軌道及びその近傍の準位にある電子が外部電場に対して敏感に応答することが示されてい

る。このことと 4.2 節の結論から、MD 解析において非平衡かつ非定常な電荷移動の影響を効果的に取り込むためには、最高被占軌道と最低空軌道近傍の準位にある電子波動関数の挙動を詳細に解析する必要があることが明らかとなった。

**4.5 研究成果のまとめ** 本研究では電荷移動を考慮した QMD の高速化を目指した電子の時間発展計算の効率化について検討を行った。そこでは、化学反応に最も強い影響を及ぼす電子、すなわち電荷移動の原因となる電子を見極めることが第一に重要な課題であった。この点について、非平衡・非定常状態や定電流状態における電子の振る舞いを多角的に調べることによって最高被占軌道と最低空軌道近傍のエネルギー準位にある電子に注目すべきであることが明らかとなった。また、内挿されたポテンシャル場における QMD 解析を行った結果、電子波動関数は基底状態から励起状態に遷移しながら移動することが示され、電子が常に基底状態にあるとする第一原理 MD とは異なる結果を得た。断熱近似を用いずに反応を再現する方法を示す手がかりを得ることができたが、さらに現実系における散逸過程が暗示され、その点についての新たな課題が示された。このように、電子の振る舞いについては量子効果を考慮した良法と新たな課題を見出すに至ったが、更なる高速化のためには電子間相互作用積分の改善が次のステップである。本研究では、その点まで着手する時間は十分にはなかったが、本研究結果の独創性と新規性については複数の原著論文として出版されており、引き続き独自の研究を進めていくことの重要性が示された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- (1) Kentaro Doi, Yuki Nishioka, and Satoyuki Kawano, Theoretical Study of Electric Current in DNA Base Molecules Trapped between Nanogap Electrodes, Computational and Theoretical Chemistry, Vol. 999 (2012), pp.203-214.
- (2) Kentaro Doi, Ikumi Onishi, and Satoyuki Kawano, Dissociative Adsorption of H<sub>2</sub> Molecules on Steric Graphene Surface: Ab Initio MD Study based on DFT, Computational and Theoretical Chemistry, Vol. 994 (2012), pp.54-64.
- (3) Kentaro Doi, Keigo Kato, and Satoyuki Kawano, Characterization of Polymer Structures based on Burnside's Lemma, Physical Review E, Vol. 84 (2011), pp.011805(8pages).
- (4) Kentaro Doi, Ikumi Onishi, and Satoyuki Kawano, Ab initio Molecular Dynamics of H<sub>2</sub> Dissociative Adsorption on Graphene Surfaces, Computer Modeling in Engineering & Sciences,

Vol. 77 (2011), pp. 78-80.

〔学会発表〕(計 3 件)

- (1) 土井謙太郎, 川野聡恭, 配向性を有する鎖状高分子の力場決定に対する群論の応用, 流体力学学会2011, 2011.9.9, 首都大学東京南大沢キャンパス.
- (2) Kentaro Doi and Satoyuki Kawano, Theoretical Development of Predicted Iteration Method for Considering Electron Dynamics in Quantum Molecular Dynamics, ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011, 2011.7.25, ACT City Congress Center, Hamamatsu, Japan.
- (3) Yuki Nishioka, Kentaro Doi, and Satoyuki Kawano, Development of an Electron Scattering Model to Detect Differences in DNA Base Molecules, ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2011, 2011.7.25, ACT City Congress Center, Hamamatsu, Japan.

〔その他〕

ホームページ等

<http://bnf.me.es.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

土井 謙太郎 (DOI KENTARO)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授  
研究者番号：20378798

(2) 研究分担者

川野 聡恭 (KAWANO SATOYUKI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授  
研究者番号：00250837

(3) 研究分担者

新宅 博文 (SHINTAKU HIROFUMI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号：80448050

(H23 まで分担者として参画)