

立教大学学術推進特別重点資金 (立教 S F R)
 大学院生研究
 2010年度研究成果報告書

研究科名	立教大学大学院			理学 研究科	化学 専攻
研究代表者	在籍研究科・専攻・学年		氏名		
	理学研究科化学専攻博士後期2年		藤原 崇幸 印		
指導教員	所属・職名		氏名		
	教授		望月 祐志 印		
自然・人文・社会の別	自然 ・ 人文 ・ 社会	個人・共同の別	個人 ・ 共同	名	
研究課題名	経路積分法による核の量子効果を含めた水クラスターの理論研究				
研究組織	在籍研究科・専攻・学年		氏名		
	研究代表者 理学研究科化学専攻博士後期2年		藤原 崇幸		
共同研究者 理学研究科化学専攻博士前期1年		加藤 雄司			
研究期間	2010 年度				
研究経費	500 千円				

研究の概要 (200~300字で記入, 図・グラフ等は使用しないこと.)

水素原子の量子揺らぎも含めた新たな水素系量子シミュレーション技術・理論は, 計算機が急速に発展した現在においても未整備基盤となっている. 本研究は, 経路積分法と ab initio 量子化学計算とを融合し, 量子ダイナミクスへの展開と解析プログラムの実装を行い, 実在系へ展開していく. また, 分子量子シミュレーションという新分野を開拓し, 理論化学の立場から化学反応とプロトン移動などのバイオサイエンス領域や, ナノ材料分野への寄与を目指す.

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入.)

[経路積分] [核量子効果] [量子ダイナミクス]

研究成果の概要 (図・グラフ等は使用しないこと.)

本研究の目的は、量子的な不確かさを取り込んだ運動の様子を求めることができる経路積分モンテカルロ (Path-Integral Monte Carlo ; PIMC) 法と、第一原理量子化学計算とを融合し、従来の分子動力学では取り扱うことができなかった核の量子効果を考慮した分子シミュレーションを行うことである。本年度における応用計算では、水 3 量体をターゲットにし、プロトンの移動を視野に入れ、プロトントンネリングや水素結合力、分子間振動モード、水素原子の原子核量子効果を明らかにする。本研究では、量子化学計算プログラム ABINIT-MPX と PIMC 法との連携により、MP2 および MP2.5 による PIMC 計算を、30 万ステップ行った。(HF-PIMC・MC は 50 万ステップ、古典力場 TTM2-F による PIMC・MC は 510 万ステップ) そのうちの 10 万ステップは平衡化に用いた。温度は 300K (HF については 150K および 300K) で行った。構造最適化については、HF, MP2, MP2.5, MP3, CCSD(T) についてそれぞれ行った。基底関数は 6-31G** を用いた。計算機サーバーは Dual Core Dual-Xeon 2.8GHz を使用し、4 ノード、計 16 コアで 1 ビーズを 1 コアに割り当てて並列計算を行いました。計算時間は、1 ステップにつきおよそ 14 秒、30 万ステップの総計算時間は、およそ 3 ヶ月を要した。

まずは、静的なプロパティの結果を述べる。構造最適化計算の結果より、CCSD(T) レベルをリファレンスとして比較すると、MP2 では、分子内の構造パラメータはよく合っていたが、動的電子相関の過大評価により、水素結合が強調され H...O 距離が 0.02 Å 縮んだ。また、MP2.5 および MP3 における静的相関によって、強調されすぎていた水素結合力が緩和され CCSD(T) の結果と良い一致を示すようになったと考えられる。分子内の構造 (O-H 距離や H-O-H 角度) は、MP2.5 では 0.961 Å, 104.6°, MP3 では 0.959 Å, 105.0°, CCSD(T) では 0.962 Å, 104.6° となり、MP2.5 のほうが CCSD(T) に近い値をとっていたが、水素結合距離は MP2.5 では 1.932 Å, MP3 では 1.920 Å, CCSD(T) では 1.909 Å であり MP3 のほうが CCSD(T) とよく一致した。次に、構造最適化計算、MC・PIMC 計算間の比較をする。O-O 間距離は、水素結合系の記述にダイレクトに影響してくるため、電子相関の有無によってかなり違いがでてくると期待される。PIMC 計算の結果、O-O 間距離は、HF > MP2.5 > MP2 の順になっており、計算法による比較においては PIMC > MC > 構造最適化の順になりリーズナブルな結果であると言える。

分布に関して O-O 間距離については、核量子効果を考慮した PIMC のほうが MC に比べてブロードな分布となっていることが確認できた。MP2.5-PIMC の分布において、3.4 Å 付近に小さなピークが見られるが、これは 3 つの水分子のうち、ひとつの水分子が解離しかかっていたことに起因する。この現象は 30 万ステップ中に一度だけ見られ、完全に解離してしまうような描像は見られなかった。MP2.5 による電子相関効果によって、解離しかかると不安定な構造においてもポテンシャルを正しく記述できていると考えられる。一方、MP2 による過大評価された電子相関の記述のもとでは、O-O 間距離が極端に大きくなるような構造は見られなかった。HF や MP2 のピークの高さは、ポテンシャルの硬さを表していると考えられる。古典力場 TTM2-F においては rare event ではあるが、完全に解離してしまうような描像が見られた。このことは、TTM2-F (300K) における O-O 間距離の誤差が、他の計算レベルより 1 ケタ大きいことからわかる。

研究成果の概要 つづき

HF レベルについては、150K と 300K の両方で計算を行い温度効果についても検証した。温度が高くなれば、O-O 間距離や、水素結合 (H...O) 距離が伸びていることがわかった。HF-PIMC における O-O 間距離は、300K では 3.073 Å, 150K では 2.943 Å でありその差は 0.130 Å。一方 HF-MC においては、それぞれ 3.085 Å および 2.930 Å でありその差は 0.155 Å となっていた。古典計算のほうが縮み幅が大きいことは、零点振動の効果に起因すると考えられる。水素結合距離も同様に見てみると、HF-PIMC の縮み幅は 0.182 Å, HF-MC における縮み幅は 0.246 Å となっており、零点振動効果がより強調されている。

次に、O...H-O 角度についても、量子効果をはっきり見える結果となった。分布のピークの値は概ね構造最適化計算結果の値に近くなっていた。HF レベル 300K の結果は、PIMC・MC 共にブロードな分布となりあまり差が見られなかった。一方 150K の場合、PIMC と MC に分布の違いがはっきりと現れた。MC のほうが鋭いピークとなり、MP2 や MP2.5 と同じような傾向を持った分布となった。

OOO 面の法線と水素結合に関与していない O-H との角度の分布は、古典については、どの計算方法においても同じような分布になっていた。量子系を考慮したほうが、フリーな O-H の回転の効果や、プロトントネリングの効果などが入ってくるので、分布が古典系に比べてブロードになっている、ということはリーズナブルな結果であると言えよう。しかしながら、MP2 レベルに関してはむしろ古典よりもはっきりとしたピークになった。このことは、MP2 による動的電子相関の効果は量子効果を見えにくくするほどに強調されていることに起因すると考えられる。300K, 150K それぞれについての OOO 面の法線と水素結合に関与していない O-H との角度の分布において、温度を下げることによる平均値に有意な差は見られなかった。しかし、二面角の一次元分布には違いが見られた。HF レベルにおいては、温度を下げるとフリーな O-H の振れ幅が若干大きくなっているが、古典力場計算において温度を下げた場合は、HF の結果とは反対に O-H の振れ幅が小さくなっていた。この振れ幅の差は、PIMC よりも MC のほうがより顕著に現れていた。

最後に、O-O 間距離と水素結合距離との二次元分布においては、量子効果によって水素結合側の O-H 距離が延伸すると、H の $\delta+$ が強調され O-O 距離が縮む、といった相関は見られなかった。これは電子相関を考慮した柔軟な電子状態の記述により、 $\delta+$ が一定ではなくて緩やかに変化しうる描像のため、O-O 距離にあまり影響を及ぼさない結果になっている。これは古典力場を用いた計算では再現することができず本研究における *ab initio* 量子化学計算をして初めて明らかになったことである。Manolopoulos らの報告[†]によると、量子系では O-H 距離が伸びる効果と、それにともなって O-O 距離が縮む効果が打ち消し合って全体として O-O 間距離が変化しないように見えるという考えに基づいたモデルを使っているが、柔軟な電子状態の記述により、O-O 距離があまり変化しないことを示せたことは、本研究において大きな成果のひとつであると言える。

[†]Edward J. Rackham and David E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 121, 5221, (2004).

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名, 論文標題, 雑誌名, 巻号, 発行年, ページ)
- ②図書 (著者名, 出版社, 書名, 発行年, 総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名, 開催日, 開催場所)
- ④その他 (学会発表, 研究報告書の印刷等)

①～③は該当なし

④学会発表

2010/9/14

第4回分子科学討論会 (大阪)

題目: 水3量体における核量子効果の検討

○藤原 崇幸, 藤田 貴敏, 草 将晃, 望月 祐志, 田中 成典

2010/12/17

2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2010)

Title: Ab Initio Path Integral Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations for Water Trimer and Oligopeptide

○Takatoshi Fujita, Masa-Aki Kusa, Takayuki Fujiwara, Yuji Mochizuki, Shigenori Tanaka