OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	水素・重水素・トリチウム分子凝縮系の未知物性の解明 : 量子分子動力学法によるアプローチ
Author(s)	金, 賢得
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2018, 8, p. 35-38
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70829
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

水素・重水素・トリチウム分子凝縮系の未知物性の解明
—量子分子動力学法によるアプローチ—

金 賢得
京都大学 大学院理学研究科 化学専攻

1. はじめに

水素は全宇宙で最も豊富に存在する元素であり、総数比は全原子の90%以上を占めるとされる。水素に関する研究は、最も“シンプル”な分子性気体・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。最近では、次世代クリーンエネルギー源としても注目されている。

水素は、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縮系に至るまで、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移動時のエネルギーバリアの激減[1]は、水素の持つ核量子性が生体の機能そのものに決定的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[2]、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[3]が知られている。高圧固体水素においては、結晶構造や分子配向までが劇的に変化することが示唆された。[4,5] これらの差異は、水素核のゼロ点エネルギーによるかさ上げ効果や、核の非局在化による実効体積及び分子内・分子間相互作用の変化に起因する。

2. 従来の手法ー経路積分による核量子性の導入

その物理的興味と重要性から、水素の核量子性を記述しようという試みは、これまで膨大な論文を生み出してきた。核量子性を導入する上で最も一般的な手法である Centroid Molecular Dynamics(以後、CMD)法[6]や Ring Polymer Molecular Dynamics(以後、RPMD)法[7]では、平衡状態の量子分配関数の虚数時間経路積分表示に基づき、「１つの水素分子」を「調和振動子バネでつないだ N 個の古典ビーズ群」として表現する。CMD 法／RPMD 法はこれまで、液体水素における非自明な動径分布関数や拡散係数をはじめとする輸送係数の多くを再現することに成功することで、その確固たる地位を築いてきた。[2,3] しかし、N 個の古典ビーズ群の平衡分配関数による集団的な特徴づけが必要であるため、平衡の統計量のみが物理的意味を持つ。よって、熱平衡状態における（サンプル数や初期時刻に寄らない）統計量を計算することが標準的で、非平衡系を直接記述することや、実時間における個々の分子や核のダイナミクスを追うことは確立できていない。

これまで最も広く受け入れられている水素凝縮系のモデルポテンシャルは、Silvera-Goldman(以後、SG)ポテンシャルである。[2,3,6,7] SG ポテンシャルは、水素分子 H_2 を１粒子とみなし、粒子間距離 r のみの関数として、球対称な分子間相互作用ポテンシャルを与える。この与えられた SG モデルポテンシャル上に、CMD 法／RPMD 法によって上述のように水素核の量子性を取り入れる試みが長く続けられてきた。しかし球対称な SG ポテンシャルは、分子内自由度や分子配向に関する情報が無く、適用される熱力学状態に応じて多数の経験的パラメータの再構成が必要になる。本来ならば各凝縮状態に応じて、分子内結合強度や分子構造が、最も安定な状態に自然に調整されなければいけないところを表現できていないためである。

もうひとつの代表的アプローチは、密度汎関数法(Density Functional Theory、以後 DFT)に基づく第一原理分子動力学法によって逐次的に水素分子や水分子凝縮系の電子ポテンシャル面を計算し、そのポテンシャル面上に CMD 法／RPMD 法によって水素核

の量子性を取り入れる手法である。[1,4,5]　原子描像に基づく DFT は、上述の SG モデルの欠点を克服できるが、標準的な DFT が長距離分散力を表現できないことから、適用は比較的短い分子間距離を持つ超高圧固体水素に限定され、飽和蒸気圧下のノーマルな液体や固体には適用されない。[4,5]　また、DFT に基づく第一原理分子動力学法は、適用できる分子数やシミュレーション時間に大きな制約があり、特に今の場合は CMD 法／RPMD 法によって核量子性を取り入れるため、計算負荷はさらに増大する。

3. 量子分子動力学法の開発

著者らは最近、核と電子を同時にガウス波束化した波動関数を導入し、時間依存変分原理を課すことで、孤立分子から固体まで、広範な水素分子凝縮系に適用可能な、量子分子動力学法と呼べる新手法（ Nuclear and Electron Wave Packet Molecular Dynamics 法、 以後 NEWPMD 法）を開発した。[8,9] 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ている。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、これにより、幅広い水素分子凝縮系への適用が可能となった。これ以外にも NEWPMD 法には、①統計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様々な凝縮状態下で分子配向／libration／H−H 振動といった微視的分子内自由度を記述できる、③水素核の時間発展方程式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、といった特徴がある。これらは、経路積分に基づく従来の手法には無い、NEWPMD 法独自の優位性である。

実際の水素分子凝縮系のシミュレーションとしては、初期構造として六方最密格子上に水素分子をランダム配向させ、目的のモル体積に合わせて、周期境界条件下でシミュレーションボックスサイズと総分子数を設定している。 系の平衡化中は、熱浴は波束の中心速度のみに接触させた。波束幅の自由度を含む他の自由度へは時間依存変分原理によって導出された運動方程式に基づき、エネルギー分配が行われ、最終的に平衡化される。以下で示す結果は全て、長時間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。

計算コストとしては、並列化しない単一 CPU での計算で、576 個の水素分子（1152 個の水素核波束と電子波束）凝縮系の 1 ps のシミュレーションが約 18 分で完了していた。これ自体、経験的パラメータを必要としない第一原理的シミュレーションとしては劇的に速い計算速度である。しかし今回、大阪大学サイバーメディアセンターの大規模計算機システム公募型利用制度に採択され、直接面談支援を通して、NEWPMD 法プログラムの並列化に成功した。並列化の結果、1200 個の水素分子（2400 個の水素核波束と電子波束）凝縮系の 1 ps のシミュレーションが約 9 分で完了するようになり、5 倍以上の高速化を実現した。

4. これまでの主要な結果

実際に NEWPMD 法を用いて、液体水素の動径分布関数や輸送係数を、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。[10] 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低周波数（40 cm^{-1}）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 振動数の数百 cm^{-1} オーダーや H-H 振動数の数 cm^{-1} オーダーの不連続飛びまでを記述することに成功している。[11] また、実験では未だに達成されていない未知の量子凝縮相である過冷却水素を計算によって初めて実現し、①拡散メカニズムが cage breakout からメゾスケールクラスタ変形へと定性的に変化し温度依存性も変化する、②温度上昇と共に red shift して消えていくボゾ

ンピークが出現する、③10 K 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。[12] 最近では、水素分子系で初めて非平衡（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」と呼べる新現象が発現することを報告している。[13]

5. 最新の結果－同位体効果－

5.1 系の設定

本研究では、様々な熱力学状態において、水素・重水素・トリチウムの分子間・分子内の構造やダイナミクスに出現する静的・動的な同位体効果を初めて定量的に明らかにする。[14] そのため、３次元の周期的なシミュレーションボックスに 640 分子からなる水素・重水素・トリチウムの分子凝縮系をそれぞれ用意し、① ノーマル液体（25 K）、② 重水素の凝固点（18.7 K）よりやや低い弱冷却液体（18 K）、③ 強冷却液体（5 K）の特徴的な３つの熱力学状態を作り出した。密度は、重水素の液体の飽和蒸気圧曲線上か、それを極低温まで自然延長した各温度での密度で設定し、水素・重水素・トリチウムの全てで同一の温度・密度で比較することで、純粋な同位体効果だけを見極めていく。

5.2 主な結果

まずはテスト計算として、すでに実験結果が存在するノーマル液体における H-H、D-D、T-T の結合長や分子内振動数の同位体依存性が再現できることを確認した。これにより、一切の経験的パラメータなく、分子凝縮系における微視的な結合長や分子内振動数を様々な同位体で再現できることを示した。

その上で、水素・重水素・トリチウムの分子凝縮系に下記の明確な同位体効果が広範な熱力学状態において生じることを見だした。以下、全ての効果は、水素＞重水素＞トリチウムの順で出現する同位体効果である。

① 構造がより液化している。（**図 1**）
② 分子の mobility が高い。
③ libration 周波数が高くなる。
④ 低エネルギーの集団的運動の振動数（強冷却液体ではボソンピークに相当）が高くなる。
⑤ 平均ボンド長がより伸びる一方で、その分布幅は狭くなる。
⑥ 分子内振動数と平均ボンド長の温度による変化がより敏感になる。
⑦ 平均核波束幅はより広がるが、その分布幅は狭くなる。（**図 2**）

水素・重水素・トリチウムの分子内・分子間の電子ポテンシャルは全て同一であり、温度と密度も全く同一の条件下で比較しているため、上記の同位体効果は、純粋に核由来の同位体効果から発生したものである。なお本稿では割愛するが、本研究では、上記①～⑦の同位体効果の物理的起源もすべて明らかにしている。[14]

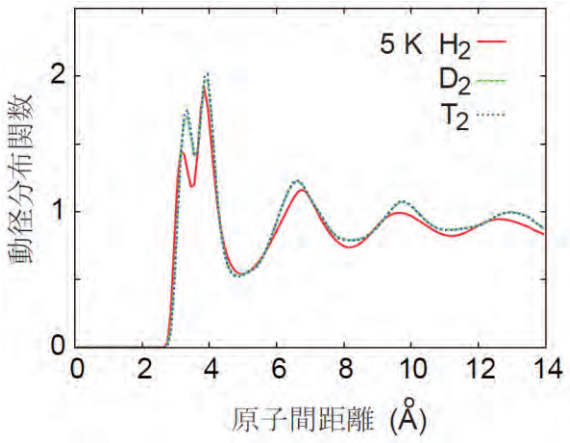

図 1　強冷却液体における動径分布関数。すべての同位体において、動径分布関数の第一ピーク積分でスケールをしている。ノーマル液体や弱冷却液体では動径分布関数に差は出なかったものの、強冷却液体では、水素>重水素>トリチウムの順に液化している様子が見てとれる。

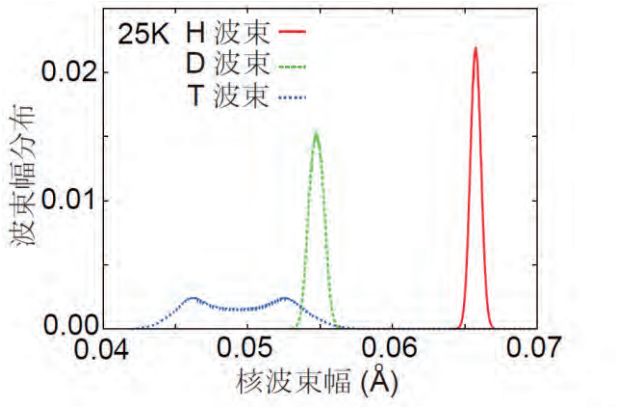

図 2　ノーマル液体における核波束幅の分布。平均波束幅は、水素>重水素>トリチウムの順に広がっている。しかし分布幅は、水素>重水素>トリチウムの順に狭まっている。高温のノーマル液体においても、トリチウムでは２ピークの異常に広い核波束幅分布を示す。

6. おわりに

本研究は、水素・重水素・トリチウム同位体分子凝縮系における、同位体に依存した分子内・分子間ダイナミクスを定量的に記述した初めての報告である。今後は、並列化に成功し高速化したプログラムを駆使して、さらに広範な系や熱力学状態に挑戦していく。

参考文献

(1) M. E. Tuckerman, et al.: Nature **417** (2002) 925.

(2) Y. Yonetani and K. Kinugawa: J. Chem. Phys. **120** (2004) 10624.

(3) T. F. Miller III and D. E. Manolopoulos: J. Chem. Phys. **122** (2005) 184503.

(4) G. Geneste, et al.: Phys. Rev. Lett. **109** (2012) 155303.

(5) H. Kitamura, et al.: Nature **404** (2000) 259.

(6) J. Cao and G. A. Voth: J. Chem. Phys. **100** (1994) 5106.

(7) I. R. Craig and D. E. Manolopoulos: J. Chem. Phys. **121** (2004) 3368.

(8) K. Hyeon-Deuk and K. Ando: Chem. Phys. Lett. **532** (2012) 124.

(9) K. Hyeon-Deuk and K. Ando: J. Chem. Phys. (Communication) **140** (2014) 171101.

(10) K. Hyeon-Deuk and K. Ando. Phys. Rev. B **90** (2014) 165132.

(11) K. Hyeon-Deuk and K. Ando: J. Chem. Phys. (Communication) **143** (2015) 171102.

(12) K. Hyeon-Deuk and K. Ando: Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication) **18** (2016) 2314.

(13) K. Abe and K. Hyeon-Deuk: J. Phys. Chem. Lett. **8** (2017) 3595.

(14) K. Abe, S. Yamaoka and K. Hyeon-Deuk: J. Phys. Chem. B, in press (2018).