

## 3E01

### 有機無機ペロブスカイトの熱伝導特性における構造依存性

(東大院・工) ○畑 智行, Giorgi Giacomo, 山下 晃一

### Structure dependence on thermal transport properties of organic inorganic perovskites

(Graduate School of Engineering, the University of Tokyo)

○Tomoyuki Hata, Giorgi Giacomo, and Koichi Yamashita

#### 背景

近年、有機無機複合系のナノ伝導材料が注目を集めている[1]。これらの材料は、電子の移動度を維持しつつも、熱を格子振動から有機分子の自由度に散逸させるため、熱電変換材料の有力な候補として期待されている。変換効率の上昇のためには、複合系の構造が熱伝導特性に与える影響を定量的に評価する必要があり、特に複合系間のカップリングと熱散逸との相関を予測、制御することが求められている。本研究では、有機無機ペロブスカイト構造を対象に熱伝導率を計算し、複合構造における熱伝導率抑制の機構解明を目指す。

有限温度における熱伝導率の評価には、非調和振動や複合系間のカップリングを考慮しつつ、大規模な系を介したフォノン伝導を計算する必要がある。この問題は計算コストが非常に高いため、一貫した第一原理的取り扱いは困難である。現在では、第一原理分子動力学計算から得られた構造と各原子に働く力をトレーニングセットとして、フィッティングにより古典力場を作成する方法が提案されている[2]。この手法は、計算コストの問題を解決する一方、力場が原子の絶対座標についての Taylor 展開で記述されているため、欠陥や置換、界面などの構造因子に対して一般化できないという問題がある。本研究では、この手法を内部自由系での記述に修正し、複合系の熱伝導率計算に適用する。

#### 力場の基本形

フィッティング対象となる古典力場を作成するにあたり、OPLS 力場[3]を基に拡張を行った。OPLS 力場では、結合長、結合角、二面角の各構造要素に対し、調和ポテンシャルを割り当てているが、非調和項の取り込みのため、それらの項を高次まで展開する。この時、それぞれの構造要素間の交差項についても考慮する。具体的な式を以下に示す。ここで、 $r$ ,  $\theta$ ,  $\Phi$  は各構造要素、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  は各要素についてのパラメーターを表している。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}}$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\text{bond}} \sum_i \alpha_i (r - r_{\text{eq}})^i + \sum_{\text{angle}} \left( \sum_i \beta_i (\theta - \theta_{\text{eq}})^i + \beta' (r_1 - r_{1,\text{eq}} + r_2 - r_{2,\text{eq}}) (\theta - \theta_{\text{eq}}) + \beta'' (r_1 - r_{1,\text{eq}}) (r_2 - r_{2,\text{eq}}) \right) \\ &+ \sum_{\text{dihedral}} \left( \sum_{\nu=1,5} \gamma_\nu (\cos \phi)^\nu + \gamma' (\theta_1 - \theta_{1,\text{eq}} + \theta_2 - \theta_{2,\text{eq}}) + \gamma'' (r_1 - r_{1,\text{eq}}) (r_2 - r_{2,\text{eq}}) (r_3 - r_{3,\text{eq}}) \right) + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} \end{aligned} \quad (1)$$

## フィッティング手法の開発

既存のフィッティング手法では、第一原理計算から得られた座標と力のトラジェクトリーを用いて、力についての線形方程式を立て、パラメーターを線形回帰により決定する。回帰分析を行う際、Eq. (1)の Coulomb 項には、各原子の電荷を含む非線形項が存在するため、これらを含めた線形回帰を行うことはできない。今回は非線形回帰をさけるため、各原子の電荷を Voronoi 電荷解析によりあらかじめ決定し、電荷と座標のトラジェクトリーから計算した Coulomb 相互作用を、力のトラジェクトリーから差し引いた(Fig. I).

上記の手法を用いて、methylammonium lead iodide ペロブスカイトについての力場を作成した。この時、フレームの I-Pb-I 結合角のポテンシャルが非常にゆるく、ゲスト分子との Coulomb 力により結合角が小さくなりすぎる問題が起きた(Fig. II)。そのため、OPLS 力場において第 4 近接原子以遠でのみ考慮している van der Waals 力や Coulomb 力を、第 3 近接原子以遠で考慮する形に修正を行った。

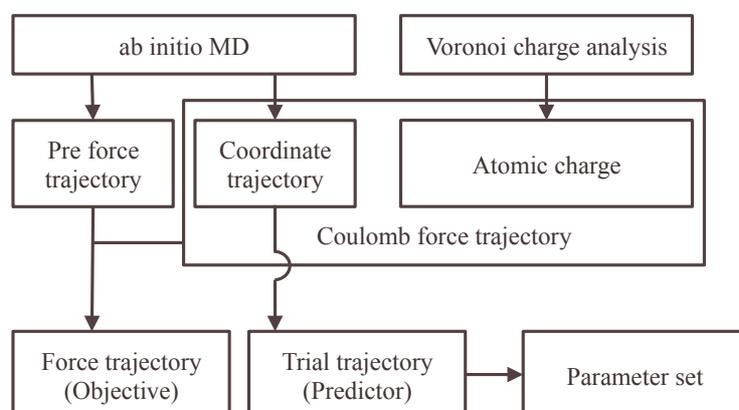


Figure I. 力場フィッティングのフローチャート

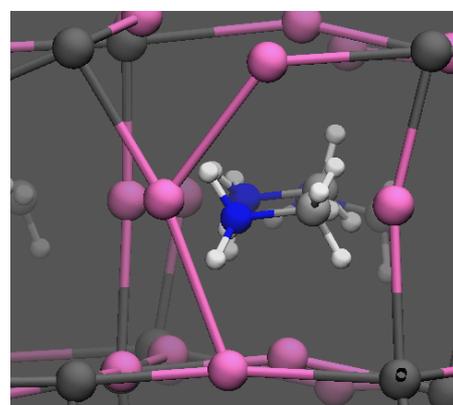


Figure II. 近接した結合角

## 分子動力学計算の結果

作成した力場を用いて、分子動力学計算を行った。温度は、Nose-Hoover 熱浴を用いて 250 K に保つ。最安定相である正方晶の 8 conventional cell units を用いて、時間ステップ 0.5 fs, 5 ps の計算を行った(Fig. III).

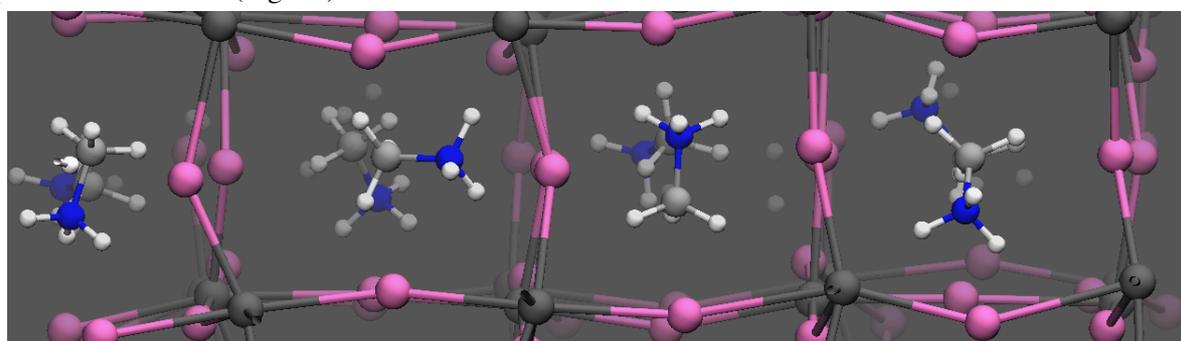


Figure III. トラジェクトリーのスナップショット

## 参考文献

- [1] A. Pisoni, J. Jaćimović, O. S. Barišić, M. Spina, R. Gaál, L. Forró, and E. Horváth, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2488 (2014).
- [2] T. Tadano, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 225402 (2014).
- [3] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **118** 11225 (1996).

## 3E02

### 糖アルコールを基にした新規潜熱蓄熱材料の理論的分子設計

(産総研・ナノ材料、未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合)

○ 稲垣 泰一、石田 豊和

Theoretical molecular design of phase-change materials based on sugar alcohols  
(NRI, AIST, Thermal Management Materials and Technology Research Association)

○ Taichi Inagaki and Toyokazu Ishida

#### 【序】

省エネ・省 CO<sub>2</sub> 社会に向けて、大量廃棄される熱エネルギーの再利用は非常に重要な課題である。そのような課題を解決する技術の1つに蓄熱がある。現在、物質の融解/凝固の際の潜熱を利用した潜熱蓄熱材が注目されているが、より高い蓄熱密度を持つ高性能な材料は未だ開発段階である。そこで本研究では、現在有望視されている潜熱蓄熱材である糖アルコール(単糖を還元して得られる多価アルコール)を対象とし、それを基にした新規高蓄熱材分子の設計を行う。これは、新しい材料の提案とともに、潜熱蓄熱材の理論設計プロトコルの確立を目的としている。本研究の過程は、次の3段階に分けられる。

[1]: 天然糖アルコールの物性解析から新規高蓄熱材分子の設計指針を得る。

[2]: 設計指針を基にして1分子を構築し、さらにそれが作る結晶構造を予測する。

[3]: 予測結晶構造を用いて新材料分子の蓄熱密度を評価する。

[1]では互いに異性体の関係にある4つの炭素数6(C<sub>6</sub>)天然糖アルコール(ガラクトチール、マンニトール、ソルビトール、イジトール: 図1)を対象にして、その融解潜熱の起源と異性体間の融解潜熱の差を明らかにすることで分子設計指針を得る。蓄熱密度(融解潜熱の単位質量当たりの値)は異性体によって大きく異なることが知られているため、この結果は分子設計に向けて非常に重要な情報となる。[2]では、[1]で得た知見を基に分子構造を決定し、非経験的に分子の結晶構造を予測する。最後に[3]で、設計分子の蓄熱密度の評価と設計指針の妥当性の検証を行う。

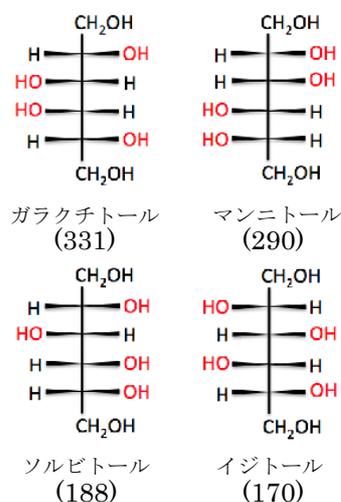


図1. C<sub>6</sub>天然糖アルコール。蓄熱密度(kJ/kg)を括弧内に示す。

#### 【方法】

始めに古典 MD シミュレーションによって天然糖アルコールの融点と融解潜熱を求めた。融点は固液共存系での direct heating 法で決定し、融解潜熱はその融点での固液エンタルピー差として計算した。そして、得られた融解潜熱を各エネルギー項に分割することで解析した。結晶構造予測では、まず分子内自由度と単位胞格子パラメータのランダムサンプリングにより分子力場レベルで候補結晶構造をサンプルした。その後、それら候補結

晶構造に対して第一原理電子状態計算を行うことでエネルギー的に最も安定な結晶構造を決定し、それを最尤結晶構造として採用した。構築された新材料分子の融点、融解潜熱は天然糖アルコールと同様に計算した。

### 【結果・考察】

新規材料分子の設計指針を得るため、 $C_6$  天然糖アルコールの融解潜熱の起源をエネルギー分割解析によって調べた。その結果、糖アルコールの融解潜熱の大部分は、分子間静電相互作用、つまり融解によって結晶構造での特徴的な分子間水素結合ネットワークが壊れることによる分子間水素結合の減少、に起因することがわかった。また異性体間の融解潜熱の違いを調べることで、天然糖アルコールでは、結晶状態における安定な分子内静電エネルギーと大きな融解潜熱が対応していることが明らかになった。これらの知見から、(1) 分子間水素結合を増やすため、炭素鎖を直線的に延ばし OH 基を増やすこと、(2) 分子内静電エネルギーを安定化するため、OH 基間の距離が最大限離れるような配置の異性体を採用すること、という 2 つの設計指針を得た。またデータベース調査から、偶数個の炭素、酸素が潜熱増大には有利であることを確認したので、これも設計指針に追加した。

これら 3 つの設計指針から、 $C_8$  人工糖アルコールの分子構造を決定し、その分子の結晶構造を非経験的に予測した。得られた結晶構造(図 2)は、隣接した 4 分子が関与するリング型の水素結合ネットワークによって安定化されていることがわかった。複数の空間群で結晶構造予測を行ったが、この特徴は変化しなかった。

得られた人工糖アルコールの結晶構造を用いて、天然糖アルコールの場合と同様に融解潜熱を計算した。それから得られた  $C_8$  人工糖アルコールの蓄熱密度は天然糖アルコールのそれを大幅に上回ることがわかった(図 3)。この大幅な蓄熱密度の増加が何に起因しているかを調べるために再びエネルギー分割解析を行った。その結果、 $C_6$  マンニトールと比較して、期待された分子間静電相互作用の寄与の増加は確認されたが、それ以上に **bond-angle-dihedral** の結合項の寄与の増大が特徴的であった。これは、炭素鎖を延ばしたことによる分子内自由度の増加によるものと考えられる。

当日は解析結果や結晶構造予測法の詳細、また炭素鎖をさらに延ばした人工糖アルコールの蓄熱密度の結果も報告する予定である。

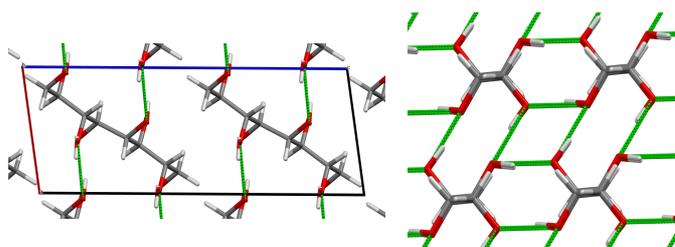


図 2.  $C_8$  人工糖アルコールの予測結晶構造。  
(左)単位胞、(右)リング型水素結合ネットワーク。

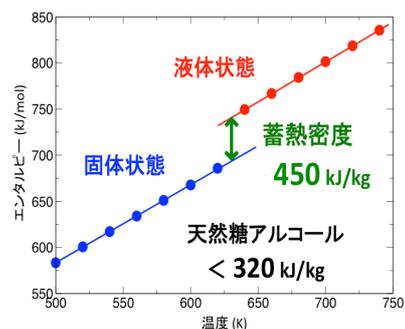


図 3.  $C_8$  人工糖アルコールの蓄熱密度。

## 切断された中空炭素球への水素吸着に関する理論的研究

(東海大学・理) ○石川 滋

Theoretical Study on the Hydrogen Adsorption to  
a Truncated Hollow Carbon Sphere

(Tokai Univ.) ○Shigeru Ishikawa

【序】活性炭やカーボンナノチューブなどの炭素材料は、軽くて安定なうえ様々な多孔質構造を取ることで、これらの孔への物理吸着による水素貯蔵が試みられてきた。現在までのところ極低温下でも実用的な水素貯蔵密度は得られていないが、炭素孔径を7 Å程まで縮めると、水素吸着エネルギーの増大によって貯蔵密度を上げられるとの実験的ならびに理論的な予測がある[1,2]。本研究では、円形の開口部をもつ中空の炭素球への水素吸着ポテンシャルエネルギー曲線に基づいて、炭素球がつくる面心立方格子への水素貯蔵密度を見積もった。

【理論】球と開口部の半径をそれぞれ  $d$  と  $a$  とし、球の中心と開口部の中心を通る軸を  $z$  軸に取る。水素分子を  $z$  軸上に置いて、炭素球への水素吸着ポテンシャルエネルギーを求めると

$$W(z, d, a) = \frac{D}{3} \left\{ \frac{1}{10(z/d)} \left[ \frac{1}{[1 - 2(z/d) \cos \theta_a + (z/d)^2]^5} - \frac{1}{[1 + (z/d)]^{10}} \right] \left( \frac{d_e}{d} \right)^{10} - \frac{5}{8(z/d)} \left[ \frac{1}{[1 - 2(z/d) \cos \theta_a + (z/d)^2]^2} - \frac{1}{[1 + (z/d)]^4} \right] \left( \frac{d_e}{d} \right)^4 \right\} \quad (1)$$

が得られる。ここで  $\theta_a$  は開口部周の余緯度、 $D$  はポテンシャルの深さ、 $d_e$  は球の最適半径をあらわす。C-H<sub>2</sub>間のポテンシャルパラメーターにグラファイト(0001)面への水素吸着実験から得られた値を採用すると、 $D$  は 203 meV、 $d_e$  は 3.37 Å となる。このポテンシャルエネルギー曲線のエネルギー固有値を算出し、吸着の分配関数を求めた。

水素貯蔵密度が同温・同圧の気体水素の密度より大きくなるためには、貯蔵材料の吸着サイト密度  $\overline{N_{\text{site}}}$  は下限値

$$\overline{N_0}(T) = \frac{z_{\text{gas}}(T)}{z_{\text{ads}}(T)} \quad (2)$$

より大きくなければならない。ここで、 $z_{\text{gas}}(T)$  と  $z_{\text{ads}}(T)$  はそれぞれ気体水素と吸着水素の分配関数をあらわす。圧力を増加させると、ある圧力以上で気体の密度は貯蔵

材料の密度を上回る。この圧力( $p_{\max}$ )での水素の数密度は

$$\overline{N_{\text{H}_2}^{\text{ads}}}(p_{\max}, T) = \overline{N_{\text{site}}} - \overline{N_0}(T) \quad (3)$$

で与えられる。

【結果】検討した切断炭素球の  $d$  と  $\theta_a$  は、それぞれ  $3.37\text{\AA}$  と  $\pi/3$  である。炭素球が面心立方格子をつくると、単位格子あたりの吸着サイト数  $\overline{N_{\text{site}}}$  は、球内に 4、球間の正四面体内と正八面体内にそれぞれ 8 と 4 で、合計で 16 となる。すべてのサイトが同じ分配関数をもつとして水素貯蔵密度を見積もった。表 1 に、水素貯蔵密度の温度変化を示す。温度が 300 K のとき  $\overline{N_0}(T)$  は 14.5 であった。サイトあたりの占有数が小さいので、気体より高密度になるためには 16 箇所すべてのサイトの利用が必要である。 $p_{\max}$  は 21bar で、このとき  $\overline{N_{\text{H}_2}^{\text{ads}}}$  は単位格子当たり 1.5 となった。温度が 200 K 以下では、 $\overline{N_0}(T)$  は 1 以下となる。温度が 200 K で、16 箇所のサイトを利用できる場合、 $p_{\max}=149$  bar において  $\overline{N_{\text{H}_2}^{\text{ads}}}$  は 15.3 となり、体積密度  $18.1 \text{ g L}^{-1}$  と重量密度 1.4 wt% が得られる。これらはまだ目標値( $40 \text{ g L}^{-1}$  と 5.5 wt%)の半分以下である。

表1 温度  $T$  における炭素球がつくる面心格子の水素貯蔵密度:  $\overline{N_{\text{site}}}$ , 単位格子中の吸着サイト数;  $\overline{N_0}(T)$ ,  $\overline{N_{\text{site}}}$  の下限値;  $p_{\max}(T)$ , 気体の密度が貯蔵材料の密度を上回る圧力;  $\overline{N_{\text{H}_2}^{\text{ads}}}(p_{\max}, T)$ ,  $p_{\max}(T)$  での水素数密度;  $d_v$ , 体積密度;  $d_g$ , 重量密度.

$T/\text{K}$	$\overline{N_{\text{site}}}$	$\overline{N_0}(T)$	$p_{\max}(T)/\text{bar}$	$\overline{N_{\text{H}_2}^{\text{ads}}}(p_{\max}, T)$	$d_v/\text{g L}^{-1}$	$d_g \text{ wt}\%$
150	4	0.0	29	4.0	4.7	0.4
	8		58	8.0	9.4	0.7
	12		87	12.0	14.1	1.1
	16		117	16.0	18.9	1.5
200	4	0.7	32	3.3	3.9	0.3
	8		71	7.3	8.7	0.7
	12		110	11.3	13.4	1.1
	16		149	15.3	18.1	1.4
250	8	4.2	46	3.8	4.4	0.4
	12		95	7.8	9.2	0.7
	16		143	11.8	13.9	1.1
300	16	14.5	21	1.5	1.7	0.1

#### 参考文献

- [1] K. M. Thomas, *Catalysis Today* **120**, 389 (2007).  
 [2] S. Ishikawa, T. Yamabe, *Appl. Phys. A* **114**, 1339 (2014); *ibid.*, **A 119**, 1365 (2015).

### 3E04

#### 長距離補正密度汎関数法による金属表面上の CO 分子の吸着エネルギーの計算

(理研・計算科学<sup>1</sup>, 東大院・工<sup>2</sup>)○宋 鍾元<sup>1</sup>, 河合 宏樹<sup>2</sup>, 山下 晃一<sup>2</sup>, 平尾 公彦<sup>1</sup>

#### Adsorption energy calculations using long-range corrected density functional theory between CO and metal system

(RIKEN AICS<sup>1</sup>, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>)○Jong-Won Song<sup>1</sup>, Hiroki Kawai<sup>2</sup>, Koichi Yamashita<sup>2</sup>, Kimihiko Hirao<sup>1</sup>

**【序】**近年の次世代太陽電池や新機能触媒に関する新規材料開発では、固体表面上に吸着された分子のような孤立分子系と周期系（固体表面や結晶）の混合系の吸着エネルギーやその反応メカニズムを理解することが重要になっている。しかし、このような系は今まで未開拓の学際領域に属しているため、最先端の科学的知識を持ってしても、その理論的究明や予想の難しい。それは孤立分子系と周期系の両方の電子状態を同時に扱うことができる、十分に高精度でかつ高効率な手法は今のところ存在していないからである[1]。

現在、密度汎関数法(DFT法)は孤立分子系や周期系のそれぞれにおいて広く用いられているが、孤立分子系と周期系双方の電子状態の高精度計算を実現できる効率良い計算手法は存在していない。これまで私たちが開発してきた LC 法[2]は、HOMO や LUMO などの分子軌道エネルギーや化学反応障壁、非線形光学物性などの既存の DFT 法が苦手にした孤立分子系の物性計算に対して高い再現性を示しているが、既存の DFT 法の問題を克服するために取り入れる長距離二電子交換積分の計算コストが高いため、周期系への適用が現実的に出来ない状態である。

最近、私たちは LC 法の計算速度の高速化のために、新しい汎関数として LC(2Gau)法[3,4]を提案した。LC(2Gau)法は既存の LC 法より周期系では 14 倍以上低い計算コストで同程度の精度の計算結果を得ることに成功し、LC 法の周期系への適用が可能となった。

本研究では、周期系に適用が出来るようになった LC 法を Cu や Pt などの周期系の金属表面上に吸着された CO 分子の吸着エネルギーや表面エネルギー計算に適用した。また、他の DFT 法やハイブリッド DFT 汎関数法の結果と比較し、DFT 法を用いて触媒反応のメカニズムを究明するために使われるようにしたい。

**【理論】**ハイブリッド汎関数法では HF 交換積分の電子反発演算子  $1/r_{12}$  を式(1)のように分割して表現することが出来る。

$$\frac{1}{r_{12}} = O^{\text{HF}}(r_{12}) + \left[ \frac{1}{r_{12}} - O^{\text{HF}}(r_{12}) \right]_{\text{DFT}} \quad (1)$$

その時、LC 法では誤差関数を用いる式(2)のような電子反発演算子  $O^{\text{HF}}$  で HF 交換積分を取り入れる。

$$O_{\text{LC}}^{\text{HF}}(r_{12}) = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2)$$

本研究で周期境界条件に提要する LC(2Gau)法は、二つのガウス関数を組み合わせた式(3)の電子反発演算子で HF 交換積分を取り入れ、LC 法と同程度の精度で高速の周期境界条件に適用が出来る。

$$O_{LC-DFT(2Gau)}^{HF}(r_{12}) = \beta_S e^{-\alpha_S r_{12}^2} + \beta_L e^{-\alpha_L r_{12}^2} \quad (3)$$

ここで、 $\alpha_S$ と $\beta_S$ は短距離 HF 交換積分を、 $\alpha_L$ と $\beta_L$ は長距離 HF 交換積分を調節するパラメータである。

**【計算方法】** ガウス関数基底の量子化学ソフトである Gaussian09 の周期境界条件のコードに私たちが実装した LC(2Gau)法を用いて Cu や Pt などの金属表面上に吸着された CO との吸着エネルギーやそれぞれの金属の表面エネルギーを計算した。金属上の top と fcc の位置に CO 分子を吸着させ、CO 分子内の結合距離と表面に向いた C と金属の間の距離を構造最適化することにより、最安定の吸着エネルギーを得た。CO 分子に関しては 6-311++(3df,2pd)の基底関数を、Cu 金属に関しては[6s5p2d]の基底関数を、Pt 金属に関しては 18 個の価電子の半相対論的擬ポテンシャルを用いた[4s4p2d]の基底関数を用いた。金属表面は上から 4 層まで含んだ slab モデルを用いた。ガウス基底関数を用いた吸着エネルギー計算では、Basis Set Superposition Error (基底関数の重ね合わせ誤差: BSSE)の寄与が大きいため、吸着エネルギーの計算では Counterpoise 法を用いて BSSE を考慮する計算を行った。

**【計算結果】** 図 2 に示すように、Cu の場合の吸着エネルギーでは Gau-PBE 法や Gau-PBEh 法は実験値に近いが、LC 法は実験値よりエネルギーを過大評価している。しかし、LC 法は top の位置での吸着エネルギーが大きく安定化し、実験値との傾向は一致している。表面の 1-2 層まで構造最適化を行った構造による Cu と CO の吸着エネルギーや Pt などの他の金属と CO との吸着エネルギー、それぞれの金属の表面エネルギーの計算結果、詳細な解析は当日発表する。

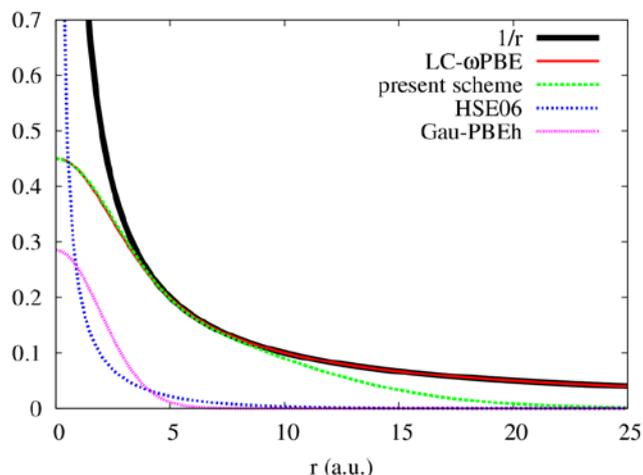


図 1 .  $1/r_{12}$  と LC- $\omega$ PBE, LC- $\omega$ PBE(2Gau), HSE06, Gau-PBEh による HF 交換演算子の成分

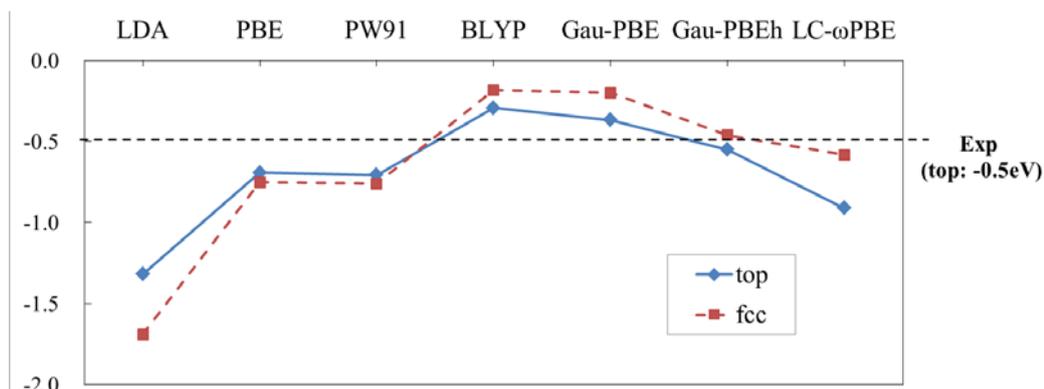


図 2. 其々の DFT 汎関数による Cu と CO との吸着エネルギーの結果

**【参考論文】**

- [1] Schimka *et al.*, Nature Materials 9, 741 (2010). [2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001). [3] J.-W. Song and K. Hirao, *J Chem Phys J. Chem. Phys.* **143**, 024102 (2015). [4] J.-W. Song and K. Hirao, *J. Chem. Phys. submitted.*

### 3E05

#### 金属クラスターとの相互作用における各種担体表面の特徴と比較： 理論的研究

(京大 ESICB<sup>1</sup>、京大 FIFC<sup>2</sup>) ○松井 正冬<sup>1</sup>、榊 茂好<sup>1,2</sup>

#### Comparison and characterization of support surfaces upon interaction with metal clusters: Theoretical study

(ESICB, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, FIFC, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) ○Masafuyu Matsui<sup>1</sup> and Shigeyoshi Sakaki<sup>1,2</sup>

**【序論】** SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>などの金属酸化物は、金属担持触媒の担体として広く用いられている。金属微粒子と担体表面との相互作用は、触媒活性の制御・向上に重要な役割を果たす。例えば自動車排ガス浄化 Rh 触媒では、担体を従来の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から AlPO<sub>4</sub>に変えることにより高活性を示すことが報告されている。<sup>1</sup>これは Rh から AlPO<sub>4</sub>表面への電荷移動 (CT) による強い金属-表面相互作用によって、Rh 粒成長が抑制されるためであることが、実験及び理論研究から示されている。<sup>1,2</sup>このように金属-表面相互作用は金属担持触媒の活性を決める重要な因子であるが、その理解や予測はほとんど進んでいない。本研究では、この金属-表面相互作用の統一的理解を目的として、スラブモデルを用いた平面波 DFT 計算により SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、AlPO<sub>4</sub>表面への Rh<sub>2</sub>、Pt<sub>2</sub>の吸着安定性の評価を行った。そして金属-表面相互作用を担体表面の吸着による構造変化、電荷分布変化、バンド構造変化に基づき解析し、吸着機構を解明し金属・担体による違いの原因を明らかにした。

**【表面モデルと計算手法】** SiO<sub>2</sub>ではβ-cristobalite SiO<sub>2</sub>(110) 水和表面モデル (以後 SiO<sub>2</sub><sup>hy</sup>と表記) を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) 水和表面モデル (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>hy</sup>) とγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) 無水表面モデル (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>nh</sup>) を、CeO<sub>2</sub>では fluorite CeO<sub>2</sub>(111) 無水表面モデル (CeO<sub>2</sub><sup>nh</sup>) を、AlPO<sub>4</sub>ではβ-tridymite AlPO<sub>4</sub>(110) 無水表面モデル (AlPO<sub>4</sub><sup>nh</sup>) と水和表面モデル (AlPO<sub>4</sub><sup>hy</sup>) を構築した。金属クラスターの最小モデルとして、Rh<sub>2</sub>、Pt<sub>2</sub>を採用した。スラブモデルの計算には VASP を用いた。

全系 (例えば Rh<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub>等の吸着系) のバンド  $\psi_{i,k}$  は部分系 (孤立 Rh<sub>2</sub>と AlPO<sub>4</sub>表面) のバンド  $\phi_{Fn,k_F}$  の線形結合 (LCBO) として以下のように表現される。<sup>3</sup>

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_F} \sum_{Fn} \phi_{Fn,k_F}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_F) C_{Fn,k} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_F) / N_F$$

LCBOに基づき、全系のバンドにおける部分系のバンドの寄与は、projected density of states (P-DOS) から求めることができる。この P-DOS を用いて金属-表面間の CT を解析する。

**【結果と考察】** Rh<sub>2</sub>、Pt<sub>2</sub>の各種担体への吸着エネルギーと、吸着前後での Bader 電荷変化を表 1 にまとめた。Rh<sub>2</sub>の吸着安定性は、SiO<sub>2</sub><sup>hy</sup> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>hy</sup> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>nh</sup> ≤ CeO<sub>2</sub><sup>nh</sup> < AlPO<sub>4</sub><sup>nh</sup> < AlPO<sub>4</sub><sup>hy</sup> の順番となった。AlPO<sub>4</sub><sup>nh</sup>の差電荷密度 (図 1 (a)) は Rh<sub>2</sub>から表面 3 配位 Al への CT を示した。吸着による AlPO<sub>4</sub><sup>nh</sup>表面の構造変化によって、Al 上に局在化した孤立最低非占有 (LU) バンドが生成していた。この LU バンドの P-DOS は吸着系の価電子バンドに現れており (図 1 (b))、

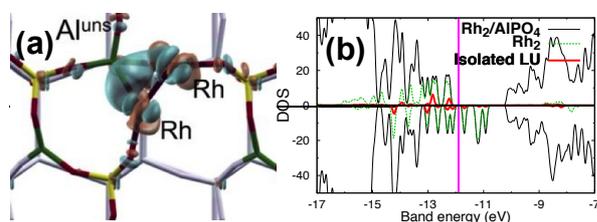
Rh<sub>2</sub>からLUバンドへのCTの存在を示している。このCTが、Rh<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub><sup>nh</sup>の強いRh-表面相互作用の原因だと考えられる。AlPO<sub>4</sub><sup>hy</sup>でも同様であった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>nh</sup>では、吸着エネルギーはAlPO<sub>4</sub>より小さい。差電荷密度 (図2(a)) にはRh<sub>2</sub>から表面へのCTは見られず、LUバンドのP-DOSは価電子・導電バンドの双方に分布している (図2(b))。これは、表面3配位Alの存在しないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではLUバンドのエネルギー準位はAlPO<sub>4</sub>より高く、その結果、Rh<sub>2</sub>からAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面へのCTは起きるが弱くなり、吸着エネルギーが減少したと考えられる。CeO<sub>2</sub><sup>nh</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>hy</sup>、SiO<sub>2</sub><sup>hy</sup>についても、P-DOSの解析よりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>nh</sup>と同様にCTが弱くなることが示された。

Pt<sub>2</sub>の吸着安定性は、SiO<sub>2</sub><sup>hy</sup> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>hy</sup> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>nh</sup> ≤ CeO<sub>2</sub><sup>nh</sup> < AlPO<sub>4</sub><sup>nh</sup> < AlPO<sub>4</sub><sup>hy</sup>と順番はRh<sub>2</sub>と同様となり、安定化はRh<sub>2</sub>よりも大きかった。P-DOSの解析からはRh<sub>2</sub>と同様にPt<sub>2</sub>から表面へのCTが起きていることが示されたが、Bader解析からは吸着によるPt<sub>2</sub>の電子増大が見られ、担体表面からPt<sub>2</sub>へのCTの存在が示唆された。HOMO、LUMOの準位はどちらもPt<sub>2</sub>の方がRh<sub>2</sub>よりも低く、表面へのCTは起こりやすい。また、電場の分布より、結合軸垂直方向ではPt<sub>2</sub>の方がRh<sub>2</sub>よりも表面上の正電荷との相互作用が安定化される。以上より、Pt<sub>2</sub>の大きな吸着安定化エネルギーは、表面からPt<sub>2</sub>へのCTや、Pt<sub>2</sub>と表面との静電相互作用によるものと考えられる。

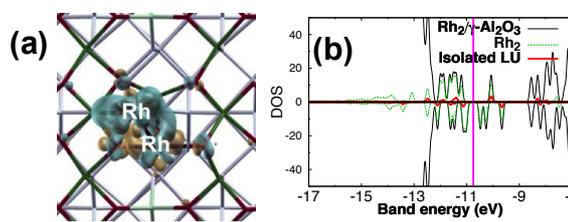
**表1** Rh<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub> の吸着エネルギー E<sub>ad</sub> (eV) 及び吸着前後のBader電荷変化 ΔN<sub>el</sub> (e)

		SiO <sub>2</sub> <sup>hy</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>hy</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>nh</sup>	CeO <sub>2</sub> <sup>nh</sup>	AlPO <sub>4</sub> <sup>nh</sup>	AlPO <sub>4</sub> <sup>hy</sup>
Rh <sub>2</sub>	E <sub>ad</sub>	-0.67	-1.59	-2.41	-2.75	-3.63	-4.54
	ΔN <sub>el</sub> <sup>*</sup>	+0.00	+0.07	+0.28	-0.36	-0.08	-0.05
Pt <sub>2</sub>	E <sub>ad</sub>	-0.82	-1.91	-2.72	-2.84	-4.13	-5.20
	ΔN <sub>el</sub> <sup>*</sup>	+0.18	+0.32	+0.45	+0.10	+0.17	+0.23

\* 正値は吸着による電子増大を、負値は減少を示す。



**図1** Rh<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub><sup>nh</sup>: (a) 差電荷密度, (b) DOS



**図2** Rh<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>nh</sup>: (a) 差電荷密度, (b) DOS

<sup>1</sup> M. Machida, S. Minami, S. Hinokuma, H. Yoshida, Y. Nagao, T. Sato, and Y. Nakahara, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 373–380.

<sup>2</sup> M. Matsui, M. Machida, and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, in press.

<sup>3</sup> M. Matsui, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 19294–19307.

## 3E06

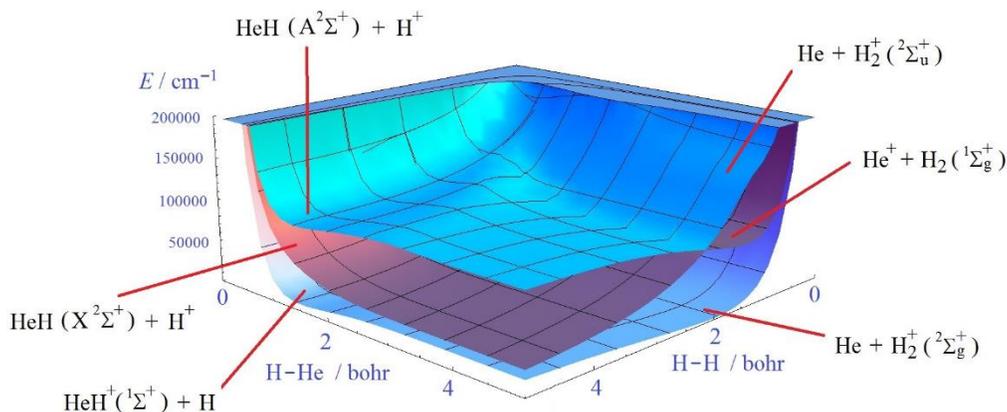
### Photodissociation and nuclear dynamics of $\text{H}_2\text{He}^+$ in intense laser fields (The University of Tokyo) Tamás Szidarovszky, Kaoru Yamanouchi

**Introduction.** The dynamics of  $\text{H}_2^+$  molecules in intense laser fields have been an attractive research topic both experimentally and theoretically. The nuclear motion is commonly treated as that on the two lowest potential energy curves, which are coupled by the interaction between the transition dipole moment and the electromagnetic field. Through these studies, it has been found that a variety of nonlinear optical processes are induced by a laser field, and these discoveries on the simplest molecular system,  $\text{H}_2^+$ , have afforded the basis for understanding intense-laser induced phenomena of more complex molecular systems. Therefore, it is of great interest to investigate how the photo-induced dynamics of  $\text{H}_2^+$  is affected by the presence of additional atoms nearby. This may lead to valuable insight into how specific photochemical processes can be induced or controlled by the formation of molecular complexes such as van der Waals clusters and hydrogen-bonded complexes. The simplest molecular complex to be investigated may be a weakly bound atom-diatom type complex formed by He and  $\text{H}_2^+$ .

**Bound states and adiabatic alignment.** In order to have a better understanding of the nuclear dynamics of the  $\text{H}_2\text{He}^+$  system, all bound rovibrational eigenstates were determined for the field free  $\text{H}_2\text{He}^+$ , utilizing an accurate electronic ground state potential energy surface (PES)<sup>1</sup> and full-dimensional variational computations<sup>2</sup> for the nuclear dynamics. It was found, that since the system is so weakly bound ( $D_0 = 1780 \text{ cm}^{-1}$ ), the ground state PES supports only 16 vibrational states with 411 rovibrational levels up to the first dissociation limit. The highest rotational excitation below the threshold for the rotational predissociation has a rotational quantum number of  $N = 20$ . For all bound levels, the  $\text{H}_2^+$  moiety is in its vibrational ground state, as the energy required for a single excitation in the H-H stretching mode would exceed the small dissociation energy of the complex. By taking into account time-averaged polarization interaction with an oscillating external field, and by expanding the adiabatically-aligned<sup>3</sup> states of the “molecule + aligning field” system in terms of the bound rovibrational levels of the field-free  $\text{H}_2\text{He}^+$ , it was found that a linear two-dimensional model is feasible to investigate the photodissociation dynamics of a spatially aligned  $\text{H}_2\text{He}^+$  exposed to a femtosecond intense laser pulse.

**Wavepacket dynamics due to femtosecond laser pulse.** To investigate the time-dependent nuclear dynamics of  $\text{H}_2\text{He}^+$  exposed to a femtosecond intense laser pulse, a reduced

dimensional model was adopted, in which the molecular complex has a linear H-H-He structure whose axis is aligned parallel to the laser polarization direction, with the H-H and H-He stretching being active. Extensive *ab initio* electronic structure calculations were carried out to construct the PESs and transition dipole moment surfaces (DMS) for the model molecular complex. The theoretical calculations revealed that the presence of He creates a third PES which allows for the charge transfer reaction,  $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{H}_2 + \text{He}^+$ , to occur (see Fig. 1). With the PESs and DMSs at hand, the linear, spatially aligned  $\text{H}_2\text{He}^+$  exposed to a femtosecond laser pulse was investigated by time-dependent quantum wave packet propagations, and very rich photodissociation dynamics were revealed: 1) Both excited PESs are involved in the laser-matter interaction, and a variety of photofragments are produced, such as HeH, HeH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H, H<sup>+</sup>, He and He<sup>+</sup>. 2)  $\text{H}_2\text{He}^+$  seems to dissociate to much lesser extent than  $\text{H}_2^+$  in the same laser field conditions. 3) After fast initial dissociation processes, a slow dissociation process is observed on the ground state PES along the H-He coordinate via vibrational energy redistribution from the vibrationally excited states in the H-H stretching mode. 4) The kinetic coupling among the vibrational degrees of freedom greatly affects the wavepacket dynamics, and consequently, the dissociation product yields. 5) Vibrationally highly excited states of  $\text{H}_2\text{He}^+$  are produced.



**Figure 1.** Potential energy surfaces of the linear  $(\text{H-H-He})^+$  molecule as a function of the H-H and H-He internuclear distances. Correlated dissociation pathways are also indicated with the fragments at the asymptotic regions.

## References

- <sup>1</sup> C. N. Ramachandran, D. De Fazio, S. Cavalli, F. Tarantelli and V. Aquilanti, *Chem. Phys. Lett.* **469**, 26 (2009).
- <sup>2</sup> T. Szidarovszky, A. G. Császár and G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 8373 (2010).
- <sup>3</sup> B. Friedrich and D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623, (1995).

(The University of Tokyo) ○ Erik Lötstedt, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

**Introduction.** In order to theoretically simulate the electronic dynamics of a many-electron atom or a molecule in an intense laser field, we need to solve the time-dependent Schrödinger equation (TDSE). The TDSE in principle provides an *ab initio* description of the correlated electron motion, however, solving the TDSE numerically is very demanding.

A powerful method to calculate an approximate solution of the TDSE is the multi-configuration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) method [1,2]. In this method, the time-dependent wave function is written as a superposition of time-dependent Slater determinants constructed from time-dependent spin orbitals. Although the MCTDHF method is a versatile method, its application has so far been limited to few-electron systems. This is because the number of Slater determinants included in the expansion of the wave function becomes very large. Therefore, several attempts have been made recently to reduce the length of the expansion by omitting certain subsets of determinants [3–5]. In this contribution, we propose an alternative method to simplify the MCTDHF method without restricting the number of determinants, i.e., we keep the intact full configuration interaction (CI) space while making an approximation for the CI coefficients themselves.

**Theoretical method.** In MCTDHF, the total wave function is written as

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \sum_{IJ} C_{IJ}(t) \Phi_{IJ}(t) \\ &= \sum_{IJ} C_{IJ}(t) |\phi_{I_1}(t)\alpha \cdots \phi_{I_{N/2}}(t)\alpha \phi_{J_1}(t)\beta \cdots \phi_{J_{N/2}}(t)\beta|, \end{aligned} \quad (1)$$

where we assumed a system having an even number  $N$  electrons with the same number  $N/2$  of  $\alpha$  and  $\beta$  electrons. The sum over  $I$  and  $J$  in Eq. (1) goes over all possible determinants that can be constructed from a given number of  $M$  spatial orbitals  $\phi_k$ . Thus,  $C_{IJ}$  is an  $L \times L$  matrix, where  $L = M! / [(M - N/2)! (N/2)!]$ .  $L$  grows extremely rapidly with increasing  $M$  and  $N$ . We now propose to approximate the matrix  $C_{IJ}$  as a product of three smaller matrices,

$$C_{IJ}(t) \approx \sum_{\mu, \nu=1}^K \lambda_{\mu\nu}(t) B_{I\mu}(t) B_{J\nu}(t), \quad (2)$$

where the summation with respect to  $\mu$  and  $\nu$  goes over the range  $1 \leq \mu, \nu \leq K$ . When  $K$  is set to be  $L$ , the factorization recovers the exact CI matrix. The exact CI matrix contains  $L^2$  parameters, but the approximate form (2) requires only  $K(K + L)$  parameters. Therefore, we can drastically reduce the number of parameters required to construct the CI matrix, provided that  $K \ll L$ . We stress that, although the CI coefficients are approximately calculated, *all* configurations (determinants) are included in the wave function expansion. The factorization of Eq. (2) has the same structure as a multi-configuration approximation for the wave functions for two-electron systems. Therefore,

equations of motion for  $\lambda_{\mu\nu}(t)$  and  $B_{I\mu}(t)$  are derived via the Dirac-Frenkel time-dependent variational principle.

**Results.** We have applied the MCTDHF method with the approximation (2) (hereafter called the “factorized CI” method) to various atomic and molecular model systems, where the electrons are restricted to move in one spatial dimension. In Fig. 1, we show the induced dipole moment  $\langle\Psi|-e\sum_{i=1}^N x_i|\Psi\rangle$  of an  $H_4$  molecule exposed to a three-cycle, 800 nm,  $9\times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> laser field. The internuclear distance  $R$  between neighboring H atoms was assumed fixed to  $R = 2.1$  Å. We compare three different approximations: (i) time-dependent Hartree-Fock (TDHF), which implies that the wave function is described by one single closed-shell Slater determinant, (ii) the standard MCTDHF method with  $M = 8$  spatial orbitals (this implies that there are  $L^2 = 784$  Slater determinants), and (iii) the factorized CI approximation to the MCTDHF equations, with different values of the cut-off parameter  $K$ .

As is well known, the TDHF is inadequate for the description of ionization dynamics due to the restriction that the same spatial orbital needs to be used for pairs of electrons. We can see in Fig. 1 that the factorized CI method with  $K = 1$  is very similar to the TDHF method, even though all configurations are included in the wave function expansion. To reproduce the time-dependent dipole moment of the full MCTDHF method, a range parameter of  $K = 9$  is required.

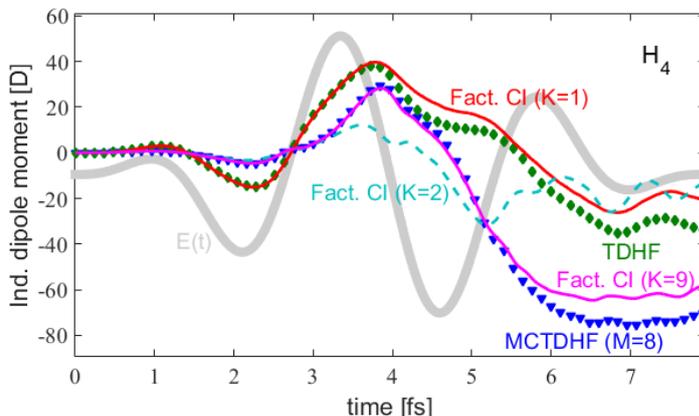


Figure 1. Induced dipole moment of an  $H_4$  molecule exposed to an intense, few-cycle laser field. Shown are the results of the TDHF approximation, the MCTDHF approximation, and the factorized CI approximation, with  $K = 1, 2, 9$ . The laser field  $E(t)$  (on an arbitrary scale) is indicated as a thick, grey line.

We have also applied the factorized CI approximation to one-dimensional Be and C atoms, and obtained similar results for the induced dipole moments. We conclude that the factorized CI method seems promising for extending the MCTDHF method to large, many-electron systems such as heavy atoms or hydrocarbon molecules.

## References.

- [1] J. Zanghellini, M. Kitzler, C. Fabian, T. Brabec, and A. Scrinzi, *Laser Phys.* **13**, 1064 (2003).
- [2] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [3] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).
- [4] H. Miyagi and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **87**, 062511 (2013).
- [5] D. J. Haxton and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **91**, 012509 (2015).

浮動ガウシアン基底による原子核-電子波動関数の量子力学：  
強光子場中の水素分子への応用

(東大院・理) ○市川 雄一, 加藤 毅, 山内 薫

Quantum dynamics of nuclear orbital-molecular orbital wave functions  
with floating Gaussians: Application to H<sub>2</sub> molecule in intense laser fields

(School of Science, the University of Tokyo)

○Yuichi Ichikawa, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

【序】

強光子場中の原子や分子は、トンネルイオン化、放出電子の再衝突、多価イオンの生成に伴うクーロン爆発等の特異な現象を起こす。このような原子核と電子が関連した運動を理論的に扱うためには、イオン化過程で強い電場に揺さぶられる電子の運動を十分広い空間で、かつ、入射されるレーザーパルス長に対して、十分に長いタイムスケールで計算する必要がある。また、集光強度が  $10^{13}\sim 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> となるような強いレーザー場中においては、水素原子核の移動など、軽原子核の運動も量子的に扱う必要がある。そこで、強光子場中での水素分子の運動を、原子核-電子波動関数を用いて表し、その波動関数を浮動ガウシアン基底の一種である結合コヒーレント状態(Coupled Coherent States)によって展開して記述した。ここで、結合コヒーレント状態とは、(1)式のように、ガウシアンで表現される中心位置、運動量をパラメータに持つ状態であり、巨大な自由度を持つ量子系を計算するために用いられる手法である[1]。この方法においては、波動関数のダイナミクスは、ガウシアン基底 $|G_m(t)\rangle$ の中心位置 $\mathbf{q}_m(t)$ と位相 $\mathbf{p}_m(t)$ の時間変化として計算することができる。

$$\langle \mathbf{x} | G_m(t) \rangle = \left( \frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \exp \left( -\frac{\gamma}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{q}_m(t))^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_m(t) (\mathbf{x} - \mathbf{q}_m(t)) + \frac{i \mathbf{p}_m(t) \mathbf{q}_m(t)}{2\hbar} \right). \quad (1)$$

その結果、計算量は波動関数の運動する空間の広さに依存せず、また、クーロン積分のような各積分が解析的な式で表されるため、少ないパラメータ数で、効率的に長いタイムスケールでの電子と核の運動の計算が可能となる。本研究では、この手法の H<sub>2</sub> への適用の結果を示す。

【理論】

非相対論的量子力学においては、系のラグランジアン $L$ と作用 $S$ は

$$L = \left\langle \Psi \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \Psi \right\rangle, \quad (2)$$

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt, \quad (3)$$

と表され、最小作用の原理から、ガウシアンを中心位置や位相など、波動関数中のパラメータの組 $\{\xi_j\}$ の運動方程式は次のように導かれる。

$$\delta S = 0 \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial \xi_i} = i \left( \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_i^*} \left| \dot{\Psi} \right\rangle - \left\langle \dot{\Psi} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_i} \right\rangle \right) = \sum_j c_{ij} \dot{\xi}_j \quad (4)$$

ここで、 $H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ ,  $\xi_j = \partial \xi_j / \partial t$ である。

分子の波動関数 $|\Psi\rangle$ は、電子と核の波動関数の掛け合わせで、次のように表される。

$$|\Psi\rangle = |\alpha\rangle|\beta\rangle, \quad |\alpha\rangle, |\beta\rangle: \text{電子と核のスレーター行列式} \quad (5)$$

これらのスレーター行列式は、全 4 粒子に対する軌道関数から構成される。ここで  $i$  番目の粒子に対する時間に依存した軌道関数は、ガウシアン基底の線形結合によって

$$|i(t)\rangle = \sum_m \mu_m^i(t) |G_m(t)\rangle, \quad (6)$$

と表現される。運動方程式(3)に表れる $\partial H / \partial \xi_i$ 及び $c_{ij}$ を解析的に求め、(3)の微分方程式を数値的に解くことによって、波動関数式(5)の運動を計算することができる。

### 【結果と考察】

9個の基底を用いて、水素分子の原子核-電子波動関数を考える。まず、基底状態を求めるため、電子および原子核はそれぞれ一重項状態となるように波動関数の空間部分を対称化し、虚時間発展法によってエネルギーの最適化を行った。図 1 はその際の全エネルギーの変化を示している。全エネルギーは $-1.0684$  a.u. (atomic unit: 原子単位)に収束した。これは NOMO 法による先行研究から得られたエネルギーの $-1.069$  a.u.[2] と一致している。各ガウシアン基底は、中心位置が  $x$  軸上、原点を中心として対称となるように配置されている。この最適化によって変化するパラメータは、各ガウシアン基底の中心位置及び位相と、ガウシアン基底の線形結合の軌道係数 $\mu_m^i(t)$ である。

次に、このモデルから得られる分子の運動が正しいものであるかを検証するため、この最適化された状態におけるガウシアンの配置に対して、原子核の基底の位置をそれぞれ初期の位置から原点に遠い方へ向かってわずかに  $0.001$  原子単位離し、核間距離としては基底状態から  $0.002$  原子単位離れたものを初期位置として、実時間の運動を計算した結果を図 2 に示す。図 2 に示された、各ガウシアン基底の中心位置の時間変化から、外側の電子基底が  $6.5$  a.u. (160 as)の周期で、そして、内側の電子基底が  $1.7$  a.u. (40 as)の周期で振動していること、そして、核の2つの基底は、何れも  $340$  a.u. (8.2 fs)の周期で振動していることが示された。

### 【参考文献】

- [1] A. Kirrander and D. V. Shalashilin, *Phys. Rev. A* **84**, 033406 (2011).  
 [2] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511 (2001).

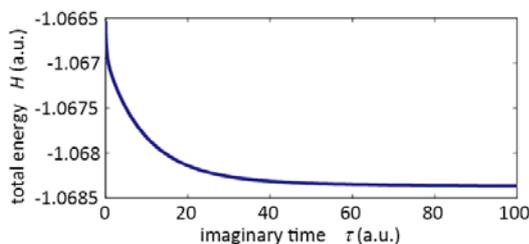


図 1: 虚時間発展における全エネルギー $H = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ の変化。(1 a.u. = 24.19 as)

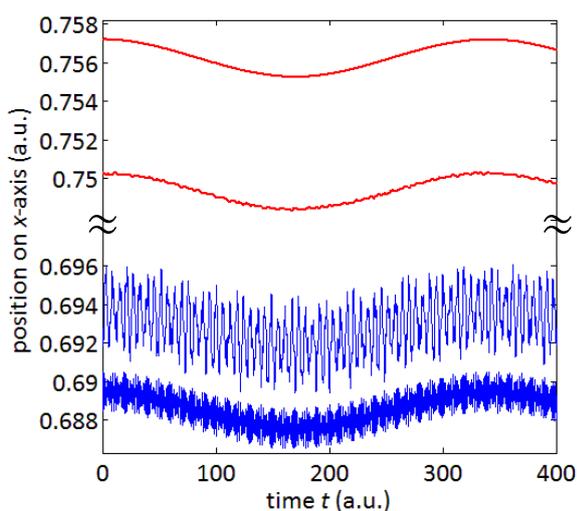


図 2: 実時間発展におけるガウシアン軌道の中心位置の変化。上の2つが核を表す基底の中心、下の2つが電子を表す基底の中心を示す。 $x$ 軸負の位置には、これらの4つの基底と対称に4つ基底が存在する。さらに、原点にも電子の基底が1つ存在するが、対称性から、その中心の位置は常に  $x=0$  である。

3E09

## 時間発展を考慮した反応経路自動探索

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>) ○住谷 陽輔<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>

### Automated reaction path search considering time-evolution

(Hokkaido Univ.) ○Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

#### [研究背景]

近年、系統的に反応経路を探索する手法として反応経路自動探索(GRRM)法が開発された[1]。我々はこれまで GRRM/SC-AFIR 法により、様々な有機反応の反応経路ネットワークを構築し、速度解析を行ってきた。速度解析では、各平衡構造に対する速度式を解き、ある時間スケールの下で通過し得る反応経路を抽出できる。このとき、ネットワークの一部または大部分が、ほとんど寄与しない経路として棄却されることも珍しくない。そこで本研究では、GRRM/SC-AFIR 法による反応経路の探索の途中で逐次速度解析シミュレーションを行い、指定した時間スケールの下で重要となる反応経路を優先探索する手法を開発する。

ここで、有機反応等にみられる時間階層構造を有する反応経路ネットワークを速度解析する際には、数値解析上の問題も存在する。有機反応には、 $10^{-12}$ 秒程度で起こる内部回転などの素過程と  $10^3$ 秒程度で起こる結合組み替えの素過程が混在し、実験の時間に相当する数分から数日のスケール ( $10^2 \sim 10^4$  秒) の時間発展のシミュレーションは困難である。そこで本手法では、高速で進行する素過程を縮約し、得られたグループ間のオーバーオール速度定数を求めるアルゴリズムを実装した。本手法を、アリルビニルエーテルのクライゼン転位反応と、2-(2-フェニル-5-エトキシオキサゾイル)- $\Delta^2$ -オキサゾリンのコンホース転位反応に適用し、有効性を検証した。

#### [手法の概要]

本手法による反応経路探索の手続きを、図 1 を用いて説明する。図中の丸は分子の安定構造、丸を繋ぐ線は遷移状態を経由する反応経路に対応する。(1) まず、初期構造 1 を入力し、最適化を行う。(2) 次に GRRM/SC-AFIR 法により、1 の周囲の安定構造を探索する。(3) このとき、ネットワーク中に高速で進行する素過程が含まれていれば、長時間発展のシミュレーションは困難になる。そこで、そのような素過程を縮約し、一つの超状態とすることでこの問題を解決する。ここでは 1 と 2、1 と 4 を繋ぐ素過程が高速であったとし、超状態として 1, 2, 4 の集合を作った。(4) 得られた縮約ネットワークに対し、初期構造 1 (この段階では超状態 1, 2, 4 になっている) に初期値 (濃度) を与え、速度解析シミュレーションを行う。ここで、指定した時間スケールの範囲内で、濃度の流入量・流出量がいずれも小さい状態に対しては、以降の探索を行わない。図 1 では 3 が棄却された場合を載せている。(5) 1, 2, 4, 5 に対して周囲の反応経路を探索する。(6) 同様に縮約を行う。縮約ネットワークに対し速度解析シミュレーションを行い、以降の

探索する対象となる状態を特定する。以上の手順は、プログラム中で自動的に繰り返され、入力した時間スケールの下で重要となる反応経路の効率的探索が行われる。

本手法を、見かけ上 1 ステップで反応が完了するクライゼン転位反応 (図 2) と、中間体および副生成物が存在するコンホース転位反応 (図 3) に適用し、本手法によって実験時間で起こり得る反応経路が選択的に探索されたことを確認した。図中には主生成物へ至る反応経路を載せている。当日は経路探索と得られたシミュレーション結果の詳細について報告する。

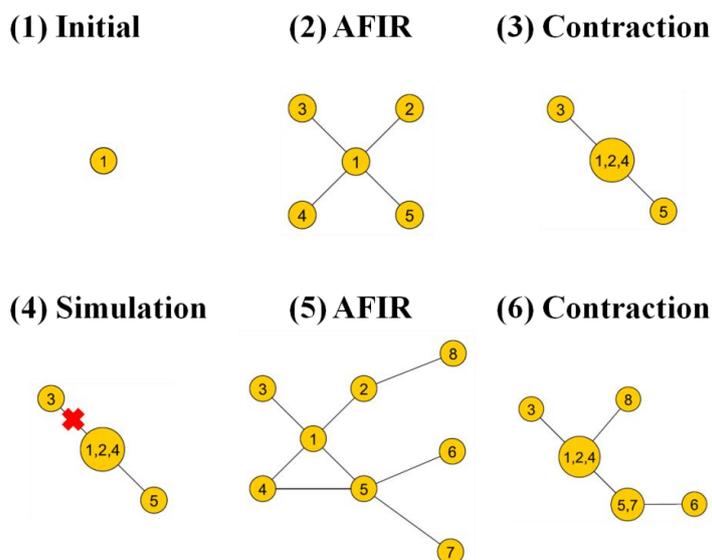


図 1 本手法による反応経路探索の手続き.

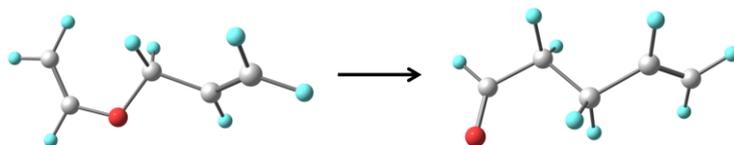


図 2 クライゼン転位反応.

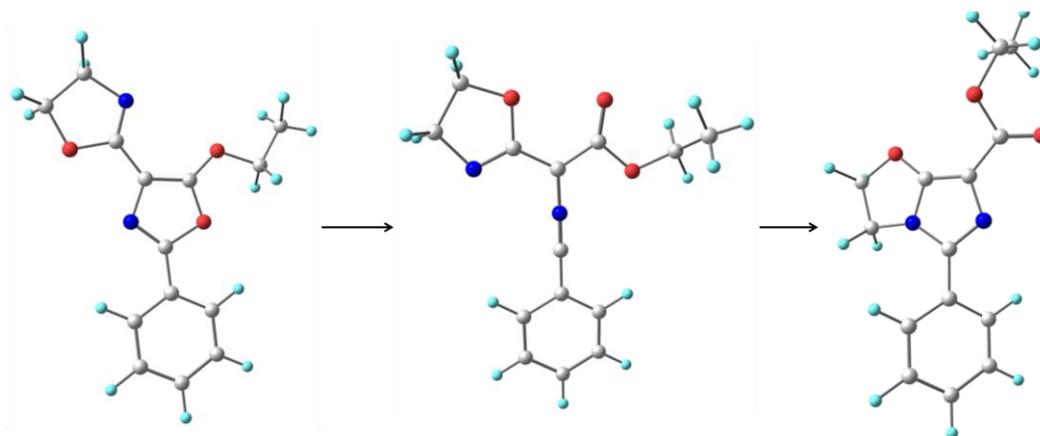


図 3 コンホース転位反応.

(原子力機構<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) ○志賀 基之<sup>1</sup>, ルイスバラガン セルジオ<sup>1,2</sup>, 石村 和也<sup>2</sup>

### Hierarchical parallelization of ab initio molecular dynamics

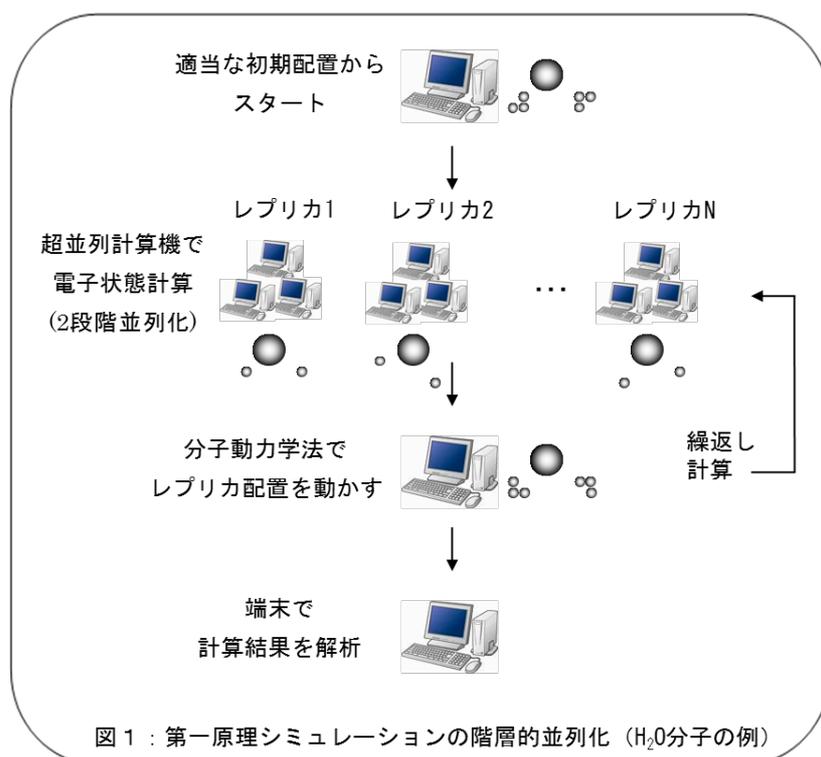
(Japan Atomic Energy Agency<sup>1</sup>, Institute for Molecular Science<sup>2</sup>)

Motoyuki Shiga<sup>1</sup>, Ruiz-Barragán Sergio<sup>1,2</sup>, Kazuya Ishimura<sup>2</sup>

【序】超並列計算機の登場により、その性能を最大限に発揮できる計算手法や計算アルゴリズムが求められている。なかでも、並列計算に向いているものとして、同じ系の異なる分子構造についてポテンシャル計算を同時に行う分子シミュレーション法が挙げられる。

1. 量子統計力学: 経路積分法[1]など.
2. 統計サンプリング: レプリカ交換法[2]など.
3. 非断熱動力学: surface hopping 法[3]など.
4. 反応経路: Onsager-Machlup 法[4], 遷移経路サンプリング法[5], スtring法[6]など.
5. 自由エネルギー: 拘束 MD 法[7], multiple walker メタダイナミクス法[8]など.

このように、分子シミュレーション法は目的に応じて多岐にわたるが、経験ポテンシャルやモデルポテンシャルのもとで確立されてきたものが多い。しかし、今後の計算機能力向上を見据えれば、一部は、第一原理電子状態計算を基盤としたものに置き換わることが期待される。その際に解決すべき技術的課題は、すでに並列化された第一原理計算コードについて、レプリカ並列をも同時に行うことである。そこで、本研究では「レプリカ」と「電子状態」について階層的並列計算手法を確立し、拡張性を考慮した設計のもとでインタフェース・プログラム“PIMD”の開発に取り組む（経路積分法の例を図1に示す）。



【方法】PIMD コードは、以下のシミュレーション法とポテンシャルの組み合わせを備える。

A. シミュレーション法

- 古典分子動力学（マイクロカノニカル，カノニカル，定圧，応力一定アンサンブル）
- 経路積分法，（経路積分 MD 法，リングポリマーMD 法，セントロイド MD 法）
- レプリカ交換法（ハイブリッドモンテカルロ法）
- 非断熱 surface hopping 法，Ehrenfest 平均場法
- ストリング法
- 拘束 MD 法
- メタダイナミクス法
- 構造最適化，基準振動解析，フォノン計算

B. ポテンシャル

- 古典力場（非分極モデルのみ）
- 半経験的手法：MOPAC, DFTB（インターフェイスのみ）
- 密度汎関数法：VASP（インターフェイスのみ）
- 分子軌道法：SMASH, GAUSSIAN, GAMESS, TURBOMOLE, MOLPRO（インターフェイスのみ）
- ハイブリッド法：ONIOM 法，QM/MM 法（上記の組み合わせのみ）

なお、このコードは今年度中に無償ソース公開の予定である。

【結果】図 2 は PIMD コードと電子状態計算コード SMASH [9]の組み合わせを用いて、水クラスターについて、試行計算を行った結果である。系のサイズが大きくなればなるほど、分子動力学計算の実行に必要な CPU 数が増えるが、並列化効率は良くなる様子が見て取れる。

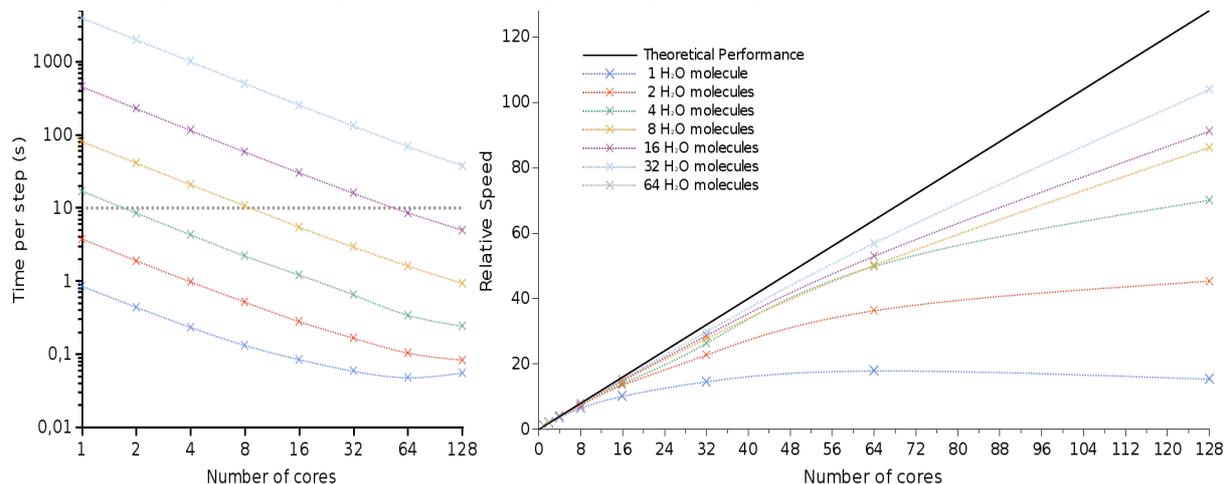


図 2：分子動力学計算における（左）ステップあたりの実時間（右）並列化効率のプロセス数依存性。

- [1] D. Chandler, P. G. Wolynes, 74, 4078 (1981). [2] Y. Sugita, Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. 314, 141 (1999). [3] J. C. Tully, J. Chem. Phys. 93, 1061 (1990). [4] H. Fujisaki, M. Shiga, A. Kidera, J. Chem. Phys. 132, 134101 (2010). [5] C. Dellago, P. G. Bolhuis, F. S. Csajka, D. Chandler, 108, 1964 (1998). [6] W. E, W. Ren, E. Vanden-Eijnden, Phys. Rev. B, 66, 052301 (2002). [7] E. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes, R. Kapral, Chem. Phys. Lett. 156, 472 (1989). [8] A. Laio, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 99, 12562 (2002). [9] K. Ishimura, <http://smash-qc.sourceforge.net>.