

化学反応はどう起きているのか？

世界初、量子力学方程式に関する実験パラメータなしの数値解析に成功

【概要】

原子レベルで物質・材料を理解出来る様になってから半世紀も経ちました。実験的に原子像が得られ、理論・シミュレーションによって特性が算定されています。しかし、その動的変化はナノ秒より短時間で生起する現象で、実験的に直接観測することは困難です。それを可視化する方策として分子動力学が多用される様になりました。特に最近では、スーパーコンピュータの進展により多数の原子に対する第一原理分子動力学が適用されています。ところが、そこで使われる第一原理計算は密度汎関数理論（※1）に基づくもので、基底状態のみを正しく扱える理論のため、電子励起を伴う触媒反応などの化学反応は原理的に扱えず、単に分子同士の衝突過程を見ていることになっています。

川添良幸 NICHe シニアリサーチフェローは、NIMS の佐原亮二研究員、横浜国立大学の野かおる名誉教授らとともに、この重大な欠点を抜本的に改善できる、電子励起状態を正しく取り扱う第一原理分子動力学法を開発しました。最初の例題として、水素の大量発生用に期待されているメタン分子からの水素原子放出の時間発展シミュレーションに成功しました。

本法は、広い分野での様々な電子状態変化が関与する現象解明に応用できるもので、現在検討範囲を拡大して実証中です。

本研究は、5月8日に *The Journal of Chemical Physics* に掲載されました。

※1. 密度汎関数理論

電子密度による変分を基本とする電子多体系の解法。従来の波動関数による変分比べ、計算量を桁違いに少なく出来るために、現在物質・材料系の理論・シミュレーション計算で広く活用されています。しかし、計算量を減らすために電子基底状態のみを扱うことを条件としているため、電子励起状態を扱うためには現象論的パラメータが必要となり、真の第一原理計算とはなり得ません。

【詳細な説明】

○研究背景

物質・材料の原子レベルでの変化を追跡する理論・シミュレーション研究方策としての分子動力学は古来なされて来ていました。原子間のポテンシャルを仮定した古典分子動力学法に始まり、量子力学的に電子状態を計算する様に進化しています。現在、標準的に行われている第一原理分子動力学法は、密度汎関数理論（※1）に基づくものであり、多くの実績があります。しかし、実験を説明するためにはパラメータを設定することが必要であり、現象論に過ぎないものなのです。それは密度汎関数理論が電子基底状態の理論であり、化学反応は電子励起を伴って生起することから起こる本質的な問題です。我々はこの現状を克服するために、電子励起状態を取り扱うことが可能な GW 近似（※2）を採用した第一原理分子動力学法を世界に先駆けて開発しました。

○成果の内容

燃料電池車や発電用の次世代エネルギーとして水素を活用する社会の変革が期待され、その実現には大量の水素が必要となります。水素の製造方法には、水の電解と化石燃料の改質（燃焼させたガスから水素を取り出す）の2通りがあり、共に高効率化が盛んに研究されています。メタンガスなどの天然ガスの改質による水素製造法は既に工業的化されていますが、そこで多用される触媒反応に関する理論・シミュレーション方法は従来の電子の交換相関相互作用をパラメータ化した現象論的な第一原理シミュレーション計算から抜本的な進展がなされていないままです。そのため、重要な要素である信頼性に欠け、実験を補佐するための新規反応の予測能力がありません。

本研究では、全電子混合基底法第一原理計算プログラム TOMBO (TOhoku Mixed Basis Orbitals ab initio program package [1]) の時間依存 GW 近似計算法を適用し、紫外光照射、触媒下に於けるメタン分子からの水素発生過程の時間発展を追跡しました。TDGW 法 (time-dependent GW 法) と呼ぶべき本手法では時間依存密度汎関数法に比べて 10~100 倍以上という膨大な計算量が必要となりますが、基底状態の理論である密度汎関数法と違い、系の励起エネルギー準位算定が高精度・高信頼度で行えるメリットは理論的に大きいのです。TDGW 法は光励起された現実系に対して実行可能な新手法であり、世界的に見ても現在のところ TOMBO のみで導入されている新手法です。我々が光励起された状態を初期状態と出来るのは拡張準粒子模型（※3）に基づく保証があるからで、通常的时间依存密度汎関数理論計算では不可能な条件をクリア出来ています。本研究により、水素社会の基盤となる水素生成法の一つである天然ガスからの水素生成の基礎過程を、現象論的なパラメータを一切使わずに追跡し、現象論的な取り扱いに止まっていた従来の第一原理計算法を抜本的に改善し、高信頼性を持って精度良く光励起化学反応過程を予言できる第一原理計算法を確立することが出来ました。

下図に、光励起されたメタン分子から水素原子が放出される過程を電子密度（等密度

面) の変化で示しました。34 フェムト秒で完全に水素原子放出が完了していることが分かります。水素原子内 1s 状態のエネルギーが極めて精密に絶対値として算定されていることも読み取れます。このエネルギー絶対値算定も他の第一原理計算プログラムでは不可能で、TOMBO のみで可能な特徴となっています。

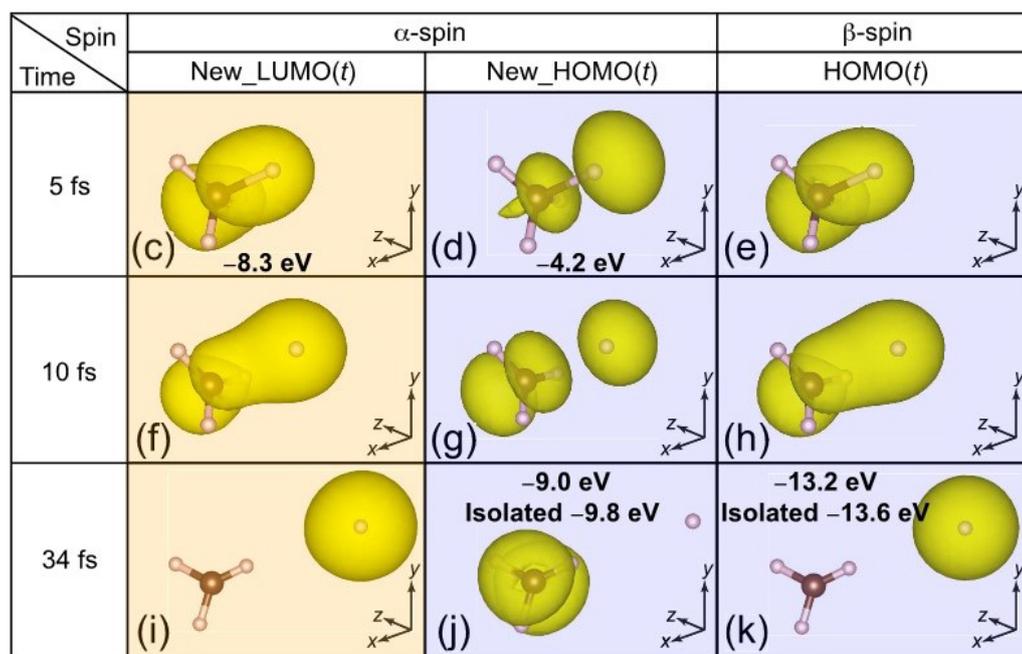


図. 一重項状態の各準位の等電位面の変遷

現在、触媒を含むより高効率の系に対する計算のほか、~~を実施中です~~。従来は現象論的に扱われていた天然ガスの燃焼過程、水からのトリチウム分離、DNA 組み替えの初期過程、セメント表面の水和過程等を対象にしたシミュレーション計算をも実施中です。

○将来の展望と意義

一般的には静的な物性計算に適用するのが限界とされている GW 近似計算を、動的な化学反応に適用する本方法は極めて大きな計算量を必要とします。現在のスーパーコンピュータの能力では、化学反応が生起する数十フェムト秒の時間発展を追えるのは 10 原子程度の系に止まります。しかし、計算機処理能力はムーアの法則に従って 5 年で 10 倍程度の高速化がなされ続けているため、近い将来、我々の新研究方法が新しい標準となることが期待できます。すなわち、これまで実験の説明に過ぎなかった化学反応に対する理論計算が、一切実験に依らずに予測が可能な「理論ファースト」の状態になり、基礎研究から工業応用までに抜本的な迅速性と高信頼性をもたらすことが出来ます。

○共同研究期間及び助成

令和2年度～6年度

HPCI スーパーコンピュータ

NIMS スーパーコンピュータ

東北大学金属材料研究所計算材料学センター スーパーコンピュータ

○発表論文

雑誌名：Journal of Chemical Physics Vol.160, Issue 18

英文タイトル：Non-adiabatic excited-state time-dependent GW molecular dynamics (TDGW) satisfying extended Koopmans' theorem: An accurate description of methane photolysis

全著者：Aaditya Manjanath, Ryoji Sahara, Kaoru Ohno, Yoshiyuki Kawazoe

○専門用語解説

1. 密度汎関数理論

1964年にウォルター・コーン教授によって開発された電子密度による変分を基本とする電子多体系の解法。従来の波動関数による変分に比べ、計算量を桁違いに少なく出来るために、現在物質・材料系の理論・シミュレーション計算で広く活用されています。しかし、計算量を減らすために電子基底状態のみを扱うことを条件としているため、電子励起状態を扱うためには現象論的パラメータが必要となり、真の第一原理計算とはなり得ません。

2. GW 近似

密度汎関数理論が発表された翌年の1965年に、電子多体効果を取り込んだ、より精密な理論として発表したものです。計算量が膨大になるため、現在でも静的な計算でさえ困難と思われるために、あまり多用されていません。

3. 拡張準粒子模型

N 及び $N \pm 1$ 電子状態の励起状態の全エネルギーと準粒子エネルギーを直接関係付ける理論で、当研究グループの大野かおる（現：横浜国立大学名誉教授）によって開発されました。

○参考文献

[1] S. Ono, Y. Noguchi, R. Sahara, Y. Kawazoe, and K. Ohno,

“TOMBO: All-electron mixed-basis approach physics,” Comput. Phys. Commun. 189, 20–30 (2015).

本件に関するお問い合わせ先

川添良幸 NICHe シニアリサーチフェロー

yoshiyuki.kawazoe.e3@tohoku.ac.jp (%を@に置き換えてください)

022-795-3670