

第一原理経路積分分子動力学法の開発による 水素結合型強誘電体の同位体効果の起源解明

Elucidation of H/D isotope effect in hydrogen-bonded ferroelectrics by developing *on-the-fly* path integral molecular dynamics

代表者氏名 立川 仁典
横浜市立大学

1. 研究目的

水素結合型強誘電体は新規記憶デバイスと着目されているが、内部に含まれる水素を重水素に置換することで強誘電体から常誘電体への相転移温度が 100 K 近く変化するなどの未解決問題を抱えている。既存の量子化学計算パッケージはこのような同位体効果の理論的解明に不可欠な量子効果を厳密に扱うことができないため、水素結合型強誘電体の同位体効果の解明には新規の計算プログラム開発が求められている。

申請者らは、定量的な物質デザインのために、PIMD プログラムの開発および実装に取り組み、「電子と核の全自由度を量子力学的に取り扱った第一原理計算」を実施している。本申請課題で開発する階層的並列プログラム *on-the-fly* PIMD では、PIMD 部分だけでなく、第一原理計算部分にも並列処理を採用することで高い並列化効率を維持し、大規模計算を実現することが可能である。本申請課題では、申請者らの開発・実装した PIMD プログラムに、量子化学計算パッケージに代わって周期境界系での電子状態計算を可能とする平面波基底での第一原理計算パッケージである、VASP (Vienna ab-initio simulation package) を組み込むことで、結晶系に対する PIMD プログラムを開発することを第一の目的とする。また、新規 PIMD プログラム開発後には、擬一次元水素結合型強誘電体である PbHPO_4 (LHP) 結晶における相転移温度の同位体効果の解明に取り組む。

2. 研究成果の内容

PIMD に VASP を組み込むために、(1) VASP のインプット作成、(2) VASP 計算の実行、(3) VASP のアウトプットよりエネルギー、および各原子にかかる力の検索の 3 つのサブルーチンを作成し、PIMD に実装した。PIMD から VASP の計算を実行する際は MPI 並列化をすることで、大規模計算を実行することを可能にした。

実装後は図 1 (a)にあるようにユニットセルを 3 倍にした LHP に対して PIMD シミュレーションを実行した。常誘電体への相転移温度は LHP 内部の水素原子の秩序性が重要になる。そこで、図 1 (b)にあるように水素原子から 2 つの隣近接酸素原子までの距離の差を δ_{OH} と定義した。 δ_{OH} に対する量子効果の依存性を調べた結果、量子効果は水素原子を非局在化させ、2 つの安定状態間の行き来を促進させる働きがあることがわかった。本研究では水素原子を 6 個含んだモデルに対して PIMD シミュレーショ

ンを実行した。この 6 個の水素原子の秩序性の温度依存性を調べた結果が図 1(c)になる。図より量子効果を無視した結果 (Cla) に比べて、重水素および水素原子の量子効果を考慮した結果 (Qm. D or Qm. H) は秩序が低下していることがわかる。とくに Qm. D では 500 K 前後において秩序性が大きく低下し、Qm. H と同様の値になっており、この温度付近で相転移が進行したと考えられる。

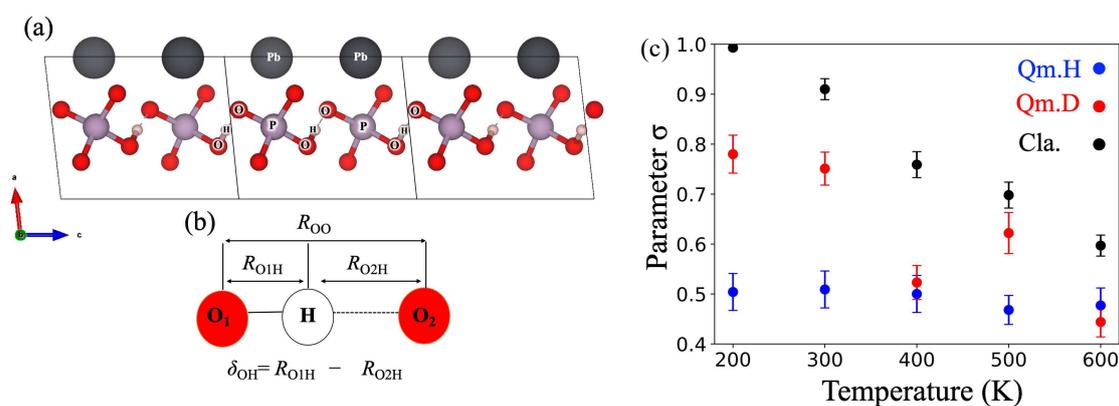


図 1 (a) LHP の構造。(b) δ_{OH} の定義。(c) 秩序パラメータの温度依存性

3. 学際共同利用プログラムが果たした役割と意義

PIMD 法と第一原理計算の組み合わせた計算は計算コストの問題から、研究対象はサイズが小さく単純なものに限られていた。今回、学際共同利用として高性能のスーパーコンピュータを利用したことにより、応用上にも重要な水素結合型強誘電体に対しても PIMD シミュレーションの実行が可能となった。このように原子核の量子効果を考慮した材料の開発の突破口となった学際共同利用プログラムの意義は大きい。

4. 今後の展望

今回はユニットセルを 3 倍にした LHP の計算を実行したが、実際の相転移をシミュレーションするには十分とは言い難い。今後は PIMD に機械学習ポテンシャルを実装するなどの開発をおこない、より現実に近い系のシミュレーションの計算を目指す。

5. 成果発表

(1) 学術論文

- Y. Akinaga, T. Kawawaki, H. Kameko, Y. Yamazaki, K. Yamazaki, Y. Nakayasu, K. Kato, Y. Tanaka, A. T. Hanindriyo, M. Takagi, T. Shimazaki, M. Tachikawa, A. Yamakata, and Y. Negishi, Metal Single - Atom Cocatalyst on Carbon Nitride for the Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction: Effects of Metal Species Adv. Func. Mat. 33 2303321 (8 pages) 2023
- S. Ito, H. Akama, K. M. Kojima, I. McKenzie, K. Kuwahata, and M. Tachikawa Muon Spin Rotation (μ SR) for Characterizing Radical Addition to C=S in Xanthene-9-thione and Thioxanthene-9-thione Bull. Chem. Soc. Jpn. 96 461-464 2023

- S. Ito, D. Yoshida, Y. Kita, T. Shimazaki, and M. Tachikawa Stability and bonding nature of positronic lithium molecular dianion J. Chem. Phys. 158 204303 (8 pages) 2023
- K. Nasu, H. Sakagami, Y. Kanematsu, D. S. Rivera Rocabado, T. Shimazaki, M. Tachikawa, and T. Ishimoto Computational analysis of H/D isotope effect on adsorption of water and its dissociated species on Pt(111) surface AIP Advances 13 065305 (8 pages) 2023
- T. Udagawa, H. Yabushita, H. Tanaka, K. Kuwahata, and M. Tachikawa Nuclear quantum and H/D isotope effects on intramolecular hydrogen bond in curcumin Phys. Chem. Chem. Phys. 25 15798-15806 2023
- M. Takakuwa, Y. Kita, T. Shimazaki, Y. Kanematsu, T. Ishimoto, M. Adachi, and M. Tachikawa Theoretical Analysis of Hydrogen-Bonded Structures of the Enhanced Green Fluorescent Protein with Multi-Component Density Functional Theory Bull. Chem. Soc. Jpn. 96 711-716 2023
- T. Naito, M. Takagi, M. Tachikawa, K. Yamashita, and T. Shimazaki Theoretical Study of the Molecular Passivation Effect of Lewis Base/Acid on Lead-Free Tin Perovskite Surface Defects J. Phys. Chem. Lett. 14 6695-6701 2023
- K. Kuwahata, S. Ito, and M. Tachikawa A path integral molecular dynamics study on the muoniated xanthene-thione molecule J. Chem. Phys. 159 104301 (8 pages) 2023
- K. Tatenuma, M. Takagi, T. Shimazaki, and M. Tachikawa Structural H/D isotope effect in excess proton/deuteron in light/heavy water solvent by using path integral molecular dynamics simulation Bull. Chem. Soc. Jpn. 97 uoad009 2023
(2) 学会発表
- Shumpei Ito, Daisuke Yoshida, Yukiumi Kita, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Quantum Monte Carlo study on positron binding to atomic anion dimers, POSMOL2023, 2023, August 3-6, Univ. Notre Dame, USA,
- Shumpei Ito, Daisuke Yoshida, Yukiumi Kita, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Quantum Monte Carlo study on positron binding to atomic anion dimers, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,
- Daisuke Yoshida, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Positron binding and annihilation properties of hydrogen bonded binary molecular clusters, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,
- Koichi Yamashita, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Optical Properties and Defect Structures of Double Perovskite Cs₂SnGeI₆, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,

- Hiroki Sakagami, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Nuclear quantum effect in the phase transition from Ice VII to Ice X, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,
- Koichi Yamashita, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Development of combined plane wave and localized basis sets method toward theoretical analysis of H/D isotope effect of molecule adsorption on metal surface, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,
- Moe Murata, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Molecular Dynamics Simulations for Analysis of Substituent Effects in Self-Assembled Gear-Shaped Amphiphile Molecules with/without Methyl Groups, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,
- Yusaku Abe, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Theoretical study of isotope effect on phase transition in lead hydrogen phosphate, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,
- Kazuaki Kuwahata, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Nuclear quantum effect in the phase transition from Ice VII to Ice X, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,
- Mio Takakuwa, Tomomi Shimazaki, and Masanori Tachikawa, Theoretical study on hydrogen-bonded structures of the green fluorescent protein with multi-component density functional theory, TACC2023, 2023, September 4-9, Hokkaido Univ. Sapporo, Japan,
- Masanori Tachikawa, Path integral simulation for H/D isotope effect in protonated/deuterated aqueous solution, Carbon Chemistry and Materials (CCM-2023), 2023, October 23-27, Paris, France,
- 桑畑 和明, 伊藤 繁和, 立川 仁典, ミューオニウム化キサンテンチオンの HFCC に対する量子効果, 第 25 回理論化学討論会, 2023, 2023 年 5 月 16 日-19 日, 日本、神奈川県、資生堂 S/PARK ホール,
- 高桑 美央, 島崎 智実, 立川 仁典, 北 幸海, 多成分密度汎関数法を用いた EGFP の水素結合構造に関する理論的解析, 第 25 回理論化学討論会, 2023, 2023 年 5 月 16 日-19 日, 日本、神奈川県、資生堂 S/PARK ホール,
- 折小野 諭, 桑畑 和明, 島崎 智実, 立川 仁典, 経路積分分子動力学法によるミューオニウム化 N-ヘテロ環カルベンの理論的研究, 第 25 回理論化学討論会, 2023, 2023 年 5 月 16 日-19 日, 日本、神奈川県、資生堂 S/PARK ホール,
- 阿部 祐作, 桑畑 和明, 島崎 智実, 立川 仁典, リン酸水素鉛の相転移に関する同位体効果の理論的解析, 第 25 回理論化学討論会, 2023, 2023 年 5 月 16 日-19 日, 日本、神奈川県、資生堂 S/PARK ホール,

- 高木 牧人, 蓼沼 一輝, 島崎 智実, 立川 仁典, 経路積分分子動力学法を用いた軽水/重水溶媒中での H^+/D^+ に関する理論的解析, 第 25 回理論化学討論会, 2023, 2023 年 5 月 16 日-19 日, 日本、神奈川県、資生堂 S/PARK ホール,
- 村田 萌, 小林 理, 平岡 秀一, 島崎 智実, 立川 仁典, 歯車状両親媒性分子の自己集合体におけるメチル基の置換基効果解析のための分子動力学シミュレーション, 第 17 回分子科学討論会, 2023, 2023 年 9 月 12 日-15 日, 日本、大阪府、大阪大学,
- 桑畑 和明, 立川 仁典, 経路積分分子動力学法を用いた ice VII から ice X への相転移, 第 17 回分子科学討論会, 2023, 2023 年 9 月 12 日-15 日, 日本、大阪府、大阪大学,
- 高桑 美央, 島崎 智実, 立川 仁典, 北 幸海, 第一原理計算を用いた緑色蛍光タンパク質の発色団近傍の水素結合構造に関する理論的研究, 第 17 回分子科学討論会, 2023, 2023 年 9 月 12 日-15 日, 日本、大阪府、大阪大学,
- 一瀬 優, 小林 理, 島崎 智実, 平岡 秀一, 立川 仁典, 自己集合性金属錯体における配位子の構造と形成速度の相関, 第 17 回分子科学討論会, 2023, 2023 年 9 月 12 日-15 日, 日本、大阪府、大阪大学,
- 紀 慧美, 内藤 拓海, 高木 牧人, 立川 仁典, 山下 晃一, 島崎 智実, SnGe 系ペロブスカイト表面に対するパッシベーションの理論的研究, 第 17 回分子科学討論会, 2023, 2023 年 9 月 12 日-15 日, 日本、大阪府、大阪大学,
- 沼田 健太郎, 吉田 大輔, 立川 仁典, 北 幸海, 量子モンテカルロ法を用いたフッ素分子二価アニオンの陽電子化合物に関する理論的解析, 第 17 回分子科学討論会, 2023, 2023 年 9 月 12 日-15 日, 日本、大阪府、大阪大学,
- 桑畑 和明, 立川仁典, 高圧氷における相転移の量子効果, 日本化学会第 104 春期年会, 2024, 2024 年 3 月 18 日-21 日, 日本、千葉県、日本大学,
- 折小野 諭, 桑畑 和明, 島崎 智実, 立川 仁典, 経路積分分子動力学法による N-ヘテロ環カルベン⁺のミューオニウム付加構造の理論研究, 日本化学会第 104 春期年会, 2024, 2024 年 3 月 18 日-21 日, 日本、千葉県、日本大学,
- 高桑 美央, 島崎 智実, 立川 仁典, 北 幸海, 第一原理計算を用いた EGFP の水素結合構造に関する理論研究, 日本化学会第 104 春期年会, 2024, 2024 年 3 月 18 日-21 日, 日本、千葉県、日本大学,

(3) その他

使用計算機	使用計算機に ○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus			
Wisteria/BDEC-01	○	200,000	0
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			