

超高速化量子分子動力学法の開発と反応ダイナミクスへの応用

○遠藤 明¹, 芹澤和実¹, 大沼宏彰¹, 小野寺 拓¹, 鈴木 愛², 古山通久¹,
坪井秀行¹, 畠山 望¹, 高羽洋充¹, Del Carpio Carlos A.¹, Ramesh C. Deka²,
久保百司³, 宮本 明^{2,1}

¹東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

²東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10)

³東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-701)

【緒言】

当研究室ではこれまでに、電子状態変化を伴う化学反応ダイナミクスを高速に計算可能な Tight-binding 量子分子動力学法プログラム Colors の開発と、触媒系への応用に成功してきた[1, 2]. 当研究室では最近、Colors プログラムに基づき、第一原理的手法と比較して飛躍的な高速化を実現した新規超高速化量子分子動力学法を開発した. 本研究では、新規開発手法を反応ダイナミクス解析へ展開する第一段階として、酸素欠損 CeO₂ 表面の化学反応ダイナミクスを検討した.

【計算方法】

当研究室で開発してきた Tight-binding 近似に基づく高速化量子分子動力学法プログラム Colors を電子状態計算に用いた. 本手法は、第一原理計算により決定した Slater 型原子軌道関数の動径部分および軌道準位を表現する孤立原子用パラメータ[3]に基づき、計算対象となる分子・結晶などの電荷、電子配置、結合次数、構造に関する第一原理計算結果、生成熱の実験値を精密に再現するよう調節したパラメータを用いて電子系ハミルトニアンを記述した. これにより、電子状態計算の高速化と高精度化を実現している. この手法と当研究室で開発してきた分子動力学法プログラム New-RYUDO[4]を組み合わせることで高速化を実現した.

【結果および考察】

酸素原子を 1 個欠損させた CeO₂(111) 表面モデルに、酸素分子が運動エネルギーをもって衝突するダイナミクスを検討した. 酸素分子の初期速度は 550 m s⁻¹ とした. 超高速化量子分子動力学法で得られた CeO₂(111) 表面上に衝突した酸素分子のダイナミクスのスナップショットを図 1 に示す. 酸素分子が CeO₂ 表面に接近した時点で Colors プログラムを用いた電子状態計算を行い、電荷、結合次数、結合ごとの結合エネルギーを評価した. 図から、400 ステップにおいて CeO₂ 表面に衝突した酸素分子の 1 個の酸素原子が表面の Ce と結合し、その後酸素分子が CeO₂ 表面側に徐々に引き込まれていく様子が窺える. さらに、酸素分子の O-O 結合が解離し酸素原子が 1 個脱離するダイナミクスが観察された. 以上、本研究で開発した超高速化量子分子動力学法を用いることで酸素欠損 CeO₂ の酸素による再酸化過程の検討に成功し、本手法が反応ダイナミクスの解析に有効であることが示された.

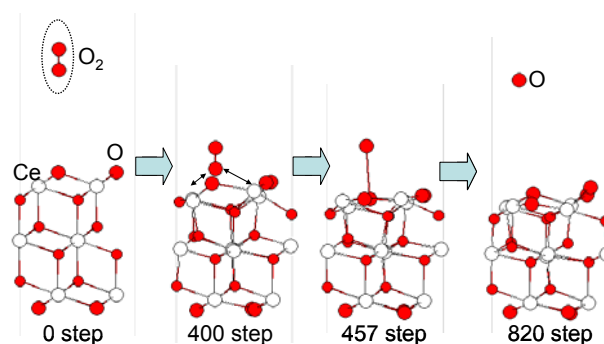


図 1. 超高速化量子分子動力学法で得られた、酸素欠損 CeO₂(111) 表面へ酸素分子を衝突させたときのダイナミクスのスナップショット.

参考文献

[1] R. Ishimoto et al., *Appl. Catal. A-Gen.*, **305**, 64 (2006). [2] K. Kasahara et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A490 (2006). [3] A. Suzuki et. al, *Int. J. Quant. Chem.*, **102**, 318 (2005). [4] P. Selvam et al., *Rev. Eng. Chem.*, **22**, 377 (2006).