

経路積分法を用いた水和イオンクラスターの解析

(横浜市大理¹・JAEA²・さきがけ³)○鈴木 机倫¹・志賀 基之^{2,1}・立川 仁典^{1,3}

【序論】 化学反応や生体分子において、水が重要な役割を果たすことは周知の事実である。このような水が引き起こす様々な現象を理解するために、水クラスターイオンについての研究が実験・理論両面から古くから行われている。実験では、振動スペクトル[1]、理論計算では平衡構造や振動エネルギー[2]、幾何学的同位体効果(GIE)について報告がされている[3]。既に我々は、核の量子効果および温度効果を考慮可能な、経路積分分子動力学(PIMD)法を開発してきた[4]。しかし、従来の方法では GIE の温度依存性、特に低温領域での扱いが困難であった。そこで本研究では、従来の PIMD 法の拡張を行い、水クラスターイオンの幾何学的同位体効果の温度依存性について解析を行った。

【理論】 経路積分法では、N 体の量子的な粒子(原子核)を量子的 Boltzmann-Gibbs 統計に従って N×P 体の古典粒子(ビーズ)として扱うことにより原子核の量子性を表現する。極低温では量子効果の寄与が顕著になるため、原子核の量子揺らぎを充分に取り込むには莫大なビーズ数が必要となる。従来の PIMD 法は、 $\exp[\tau(\hat{A} + \hat{B})]$ の $\tau(=\beta/P)$ の展開に対して 2 次で打ち切るが、 τ を 4 次まで展開することにより、ビーズ数の収束を早めることが可能である[5]。ここで \hat{A} と \hat{B} は、運動エネルギーおよびポテンシャル演算子を、 β は $1/kT$ 、 P はビーズ数を表す。2 次(V_{eff}^{2nd})および 4 次(V_{eff}^{4th})のポテンシャルエネルギーは、それぞれ(1)および(2)式で表される。

$$V_{eff}^{2nd} = \frac{mP}{2\beta^2\hbar^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P [(r_i^{(j+1)} - r_i^{(j)})^2] + \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P V(r_1^{(j)}, r_2^{(j)}, \dots, r_N^{(j)}) , \quad (1)$$

$$V_{eff}^{4th} = V_{eff}^{2nd} + \frac{\beta^2\hbar^2}{24P^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \frac{1}{m_i} [\nabla_i^{(j)} V(r_1^{(j)}, r_2^{(j)}, \dots, r_N^{(j)})]^2 . \quad (2)$$

ここで下付き添字 i は i 番目の原子核、上付き添字 j は j 番目のビーズを表し、 m は質量を表す。(1)式の右辺第一項はビーズ間の二体ポテンシャル、第二項はビーズに対する場のポテンシャルを表し、(2)式の右辺第二項は 4 次補正項である。(1)式より 2 次の j 番目のビーズにおける i 番目の原子核に働く force は、

$$F_i^{(j)2nd} = \frac{mP}{\beta^2\hbar^2} (2r_i^{(j)} - r_i^{(j+1)} - r_i^{(j-1)}) - \frac{1}{P} \nabla_i^{(j)} V(r_1^{(j)}, r_2^{(j)}, \dots, r_N^{(j)}) , \quad (3)$$

と表される。同様に(2)式より 4 次では、

$$F_i^{(j)4th} = F_i^{(j)2nd} - \frac{-\hbar^2\beta^2}{12P^3} \left[\sum_{k=1}^N \frac{1}{m_k} \nabla_k^{(j)} V(r_1^{(j)}, r_2^{(j)}, \dots, r_N^{(j)}) \cdot \nabla_i^{(j)} \nabla_k^{(j)} V(r_1^{(j)}, r_2^{(j)}, \dots, r_N^{(j)}) \right] , \quad (4)$$

と表される。本研究では、 H_3O_2 を計算対象とし Braams らの作成したポテンシャル (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベル)[6]を用いた。

【結果】

[ビーズの収束性] 図1に2次と4次を用いた場合の、50Kにおけるビーズ数に対するエネルギーの収束性を示す。縦軸の $\langle E \rangle$ は、ゼロ点エネルギー(ZPE)に温度の寄与が含まれたものに相当する。2次では128 beadsにおいて収束していないのに対して、4次では収束していることがわかる。なお、調和近似によって得られたZPEは19.8 kcal/molあるのに対して、128 beadsの4次により得られたエネルギーは19.3 kcal/molであった。このエネルギー差は、ポテンシャルの非調和性によるものと考えられる。また、重水素置換体および他の温度においても、4次補正を用いることにより、ビーズ数の収束が2次よりも常に早まることがわかった。

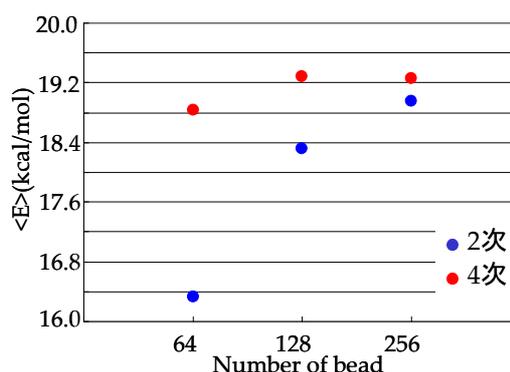


図1. 50Kのエネルギー収束性

[H₃O₂⁻(量子)、D₃O₂⁻(量子)および古典核の分布] 図2に50Kにおける分布図を示す。H*は、重原子間に位置する水素原子を表す。縦軸 ΔR_{OH^*} は、片側の酸素原子と H*、およびもう一方の酸素原子と H*との距離の差を表し、 $\Delta R_{OH^*}=0$ は中央の水素原子が重原子間の中央を意味する。横軸 R_{OO} は重原子間距離を表す。図3から、H体およびD体は $\Delta R_{OH^*}=0$ 付近にピークが出ているのに対し、核を古典的に扱った場合では重原子間のどちらか一方に水素原子が局在化していることがわかる。また、H体に比べてD体では、より重原子間の中央付近に分布が集中しているのがわかる。これはH体に比べて質量の重いD体の方が、量子性が小さいためである。その他の100K、300Kおよび600Kについての詳細は当日発表する。

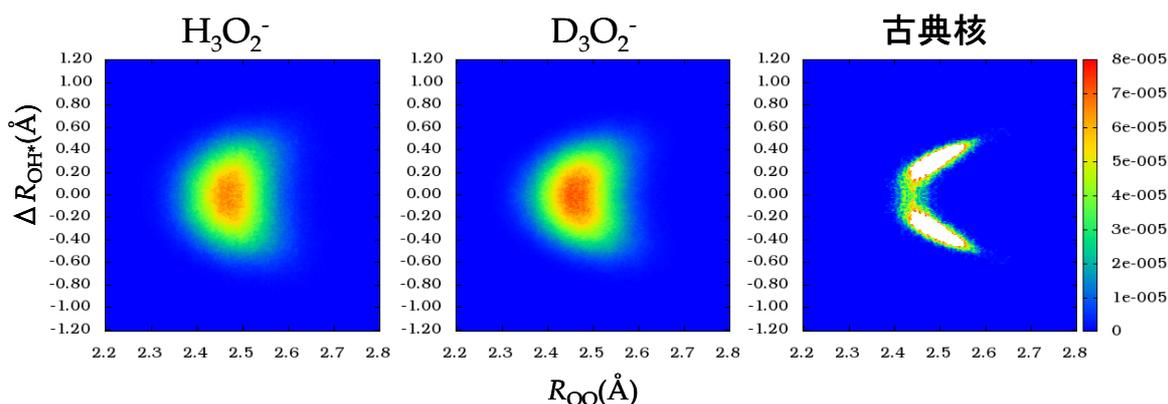


図2. 50Kの ΔR_{OH^*} と R_{OO} の二次元分布図

[1] E. A. Price, *et al*, Chem. Phys. Lett., **366**, 412(2002). [2] A. A. Auer, *et al*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2**, 2235(2000), H-G. Yu, J. Chem. Phys., **125**, 204306(2006). [3] M. Tachikawa, *et al*, J. Am. Chem. Soc., **127**, 11908(2001), A. B. McCoy, *et al*, J. Chem. Phys., **123**, 064317(2005). [4] M. Shiga, *et al*, J. Chem. Phys., **115**, 9149(2001). [5] M. Takahashi, *et al*. J. Phys. Soc. Jpn., **53**, 3765(1984). [6] M. Bowman, *et al*, J. Am. Chem. Soc., **126**, 5042(2004).