

## 経路積分分子動力学法を用いた H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>クラスタの振動スペクトルの計算

(東北大院・理<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○今井甫<sup>1</sup>, 水本義彦<sup>1,2</sup>, 大槻幸義<sup>1,2</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>

**【序】** プロトン移動は生体中も含め, さまざまな化学反応において重要な働きをする. 水中においてプロトンは, 水分子の再配向と同程度の時間スケールで非常に早く移動する. 重水素イオン(D)と比較すると, 移動速度は H/D=1.6±0.2(酸性), H/D=2.7±0.4(塩基性)と実験から見積もられている [1]. プロトンの極めて高い移動度はプロトン移動における量子効果の重要性を示唆している. この結果を説明するために, 種々の量子シミュレーションが報告されているが, H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>は最も簡単なプロトタイプモデルとしてしばしば取り上げられてきた [2].

近年, Johnson のグループにより, Ar クラスタを用いたアクション分光法が提案され, 分子間プロトン移動由来の振動の直接観測が可能になった [3]. プロトン移動に対応する振動は, 非調和ポテンシャル中での大振幅振動であると考えられる. そのため量子化学計算で通常使われる調和振動解析では定量的な議論は難しい. 一方, 分子動力学法を用いて振動スペクトルを計算すれば, 異性体や温度効果も取り入れることができる.

本研究では, 最小モデルである H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>に着目し, 経路積分分子動力学法(以下, PIMD 法と記す)を使って虚時間相関関数を求め, プロトン移動由来の振動スペクトルの計算を行う.

**【理論】** 量子粒子 N 個からなる系を考える. N 粒子の座標を X と表すと, 分配関数 Z は以下のよう表せる.

$$Z = \int dX \langle X | e^{-\beta H} | X \rangle \quad (1)$$

これは, 時刻  $t = 0$  から  $t = -i\beta\hbar$  までの虚時間プロパゲータを積分したものである. 虚時間  $\tau \in [0, \beta\hbar]$  を  $P+1$  個に分割・離散化すると分配関数は以下のように表せる.

$$Z = \left\{ \prod_{j=1}^P \int dx_j \right\} \rho(x_1, x_2, \dots, x_P) = \left\{ \prod_{j=1}^P \int dx_j \right\} \left( \frac{m}{2\pi\hbar\Delta\tau} \right)^{\frac{3NP}{2}} \exp\{-\beta\tilde{V}(x_1, x_2, \dots, x_P)\} \quad (2)$$

$$\tilde{V}(x_1, x_2, \dots, x_P) = \sum_{j=1}^P \left[ \frac{mP}{2\beta^2\hbar^2} (x_j - x_{j-1})^2 + \frac{1}{P} V(x_j) \right] \quad (3)$$

ここで, 時刻  $\tau_j = j\Delta\tau$  ( $\Delta\tau = \beta\hbar/P$ ) における, N 粒子の座標を  $x(j\Delta\tau) = x_j$  ( $x_0 = x_P$ ) と導入した. (2), (3)式から, 各量子粒子は, 調和ポテンシャルで結び付いた P 個のビーズからなる古典粒子とみなせることがわかる. すなわち, ポテンシャル  $\tilde{V}(x_1, x_2, \dots, x_P)$  上の古典 MD 計算を行うことで, 量子系の統計的物理量を計算できる.

スペクトルを計算するためには, 対応する物理量 A の自己相関関数

$$C(t) = \frac{1}{Z} \text{tr}\{e^{-\beta H} A(t) A(0)\} \quad (4)$$

を求める必要がある。演算子  $A$  が位置演算子の関数である場合、虚時間  $\tau = it$  を導入し、離散化すると、以下の虚時間相関関数が得られる。

$$\tilde{C}_d(\tau_j) = \frac{1}{Z} \left\{ \prod_{j=1}^P \int dx_j \right\} \rho(x_1, x_2, \dots, x_P) \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P A(x_{j+j}) A(x_j) \quad (5)$$

演算子  $A$  が運動量演算子の関数である場合も同様の表式が得られる。これを PIMD 法で計算し、 $\tau = it$  と変換することで実時間相関関数、すなわちスペクトルが求められる。

**【結果】** 各原子を 50 ビーズで表した  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  クラスタを例に、温度 300K でのシミュレーションを行った。文献[4]のポテンシャルパラメータを用いた。図1, 2にはそれぞれプロトン( $\text{H}^+$ )および重水素イオン( $\text{D}^+$ )の分布を示す。プロトンの分布は2つの水分子の間のほぼ中央にピークをもつ。一方、重水素イオンの場合、ポテンシャルの2つの極小点に対応して、分布は2つのピークをもつ。重水素イオンと比較して、プロトンにおいては量子効果(ゼロ点振動エネルギーが高い, トンネリング)が大きいと解釈できる。現在、これを振動スペクトルの違いとしてみるために、計算を進めている。

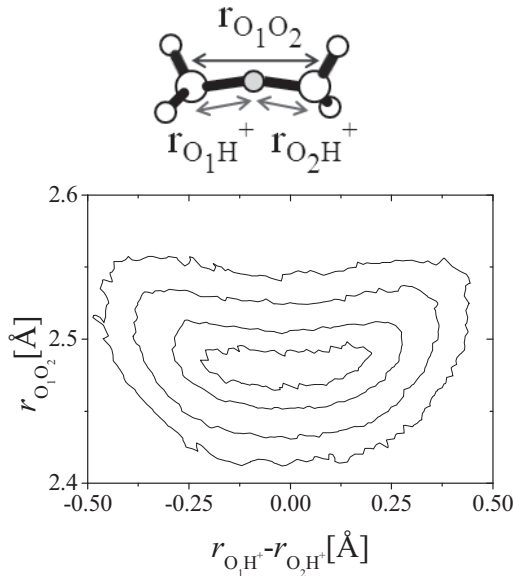


図1 プロトン( $\text{H}^+$ )の分布

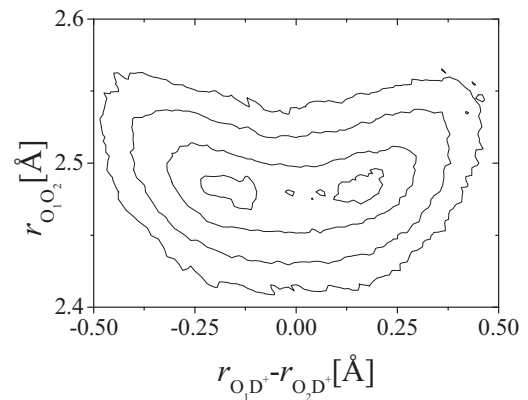


図2 重水素イオン( $\text{D}^+$ )の分布

### 【参考文献】

- [1] B. Halle and G. Karlstrom, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **79**, 1031 (1983).
- [2] M. E. Tuckerman *et al.*, *Science* **275**, 817 (1997).
- [3] K. R. Asmis *et al.*, *Science* **299**, 1375 (2003);  
J. R. Roscioli, L. R. McCunn, and M. A. Johnson, *Science* **316**, 249 (2007).
- [4] J. Lobaugh and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **104**, 2056 (1996).