

## 水の構造ダイナミクスの準量子的波束シミュレーション

(京大院・理) 金 賢得, ○安藤 耕司

## 【序】

水素結合系やプロトン移動反応の記述においては、プロトンの量子性を適切に考慮することが重要だが、現実的な分子シミュレーションを行うには、多くの技術的困難がある。まず、数値的に正確な量子動力学計算では、自由度の数が増すにつれ計算コストが指数関数的に増大し、凝縮系のシミュレーションは実質的に不可能である。一方、多くの半古典論では、精度を上げると理論が複雑になり、応用の可能性が狭まっている。現在までに実用化されている凝縮系の水の実時間・実空間での動力学シミュレーションは殆ど全てが古典的であり、本来重要であるはずの水素原子の量子効果は無視されている。

我々は、現実的に興味ある化学現象への応用を重視し、準量子的時間依存ハートリー法 (Semiquantal time-dependent Hartree, 以下 SQTDH) という新手法を開発・応用している。その特色は、量子波束の広がりを表す自由度を含めて位相空間を概念的に拡張し、そこでのポテンシャルエネルギー面を考察することにより、量子効果への媒質の影響などを図的に理解できる点にある[1]。これは、波束の中心座標と運動量のみならず、波束の幅を表すパラメータも古典的ハミルトン運動方程式に従うことによる。また、この理論は現実的な分子動力学シミュレーションに組込むのに適した簡便さを持っている。

本研究では、水素結合ネットワーク構造の動力学や、プロトン移動反応における水素原子の量子効果を解析することを主目的として、SQTDH法を取り入れた分子動力学シミュレーションプログラムの開発を行った。派生した問題として、座標系の回転に関する不変性の問題、波束の幅の自由度を含めた場合の温度の定義と統計平均の計算方法に関する問題について考察を行った。水素原子を量子波束で扱った水の分子動力学シミュレーションを実行し、分子内および分子間運動における量子効果の解析を行った[2]。

## 【方法】

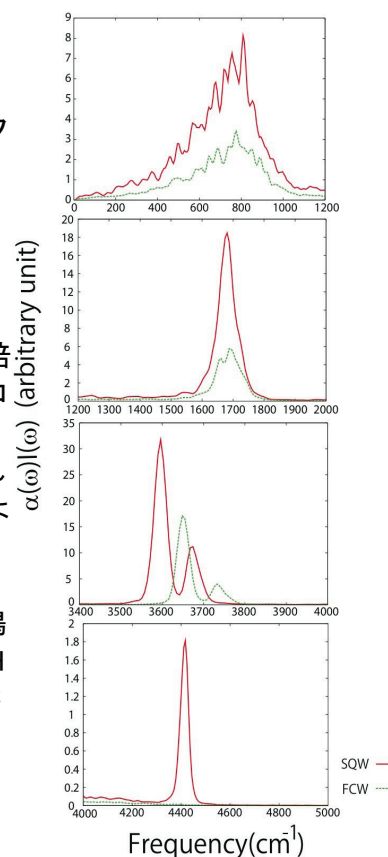
SQTDH法では、スクイーズド・コヒーレント状態の形をしたガウス型波束のハートリー積を試行関数とし、時間依存変分法によって運動方程式を導く。その結果、波束の中心のみならず、幅の自由度を表すパラメータも古典的なハミルトン形式の運動方程式に従う。計算プログラムへの実装においては、試行関数によるポテンシャルエネルギーの期待値 $\langle V \rangle$ の計算が要所となる。厳密な解析的表式が得られない場合には、波束中心位置の期待値 $\langle q \rangle$ のまわりでテイラー展開し、物理的に適切と考える次数で打ち切って近似する。

本研究では、水のポテンシャルとして Dang-Pettitt による Flexible SPC (Simple Point Charge) モデルを基礎として、一部パラメータを改訂したものを出発点として用いた[3,4]。これは、いわゆる Urey-Bradley 項を含むことで非調和性を導入し、水の対称・反対称伸縮振動の分裂を再現する。Flexible SPC モデルのポテンシャル関数は、(A) 分子内伸縮、(B) 分子内変角、(C) 分子間クーロン、(D) 酸素原子間のレナード・ジョーンズポテンシャルの四種の項からなる。量子性が重要になるのは水素原子であることを考慮し、AとBについてはそれぞれ4次と2次までのテイラー展開、Cについては厳密な表式を用いた。一般に、二重井戸型のポテンシャルを感じる場合に4次までの展開が必要であり、これらの打ち切りで実用的には十分であることが、過去の研究から分っている[5]。また、このように水素原子の量子性を取り入れたことで、酸素原子の振舞いも影響を受けることになる。

## 【結果と考察】

主な結果は以下のように要約される。

1. 動径分布関数について、量子効果を入れた計算と古典的な計算を比較すると、前者は後者に比べてピーク構造が弱まる。特に、分子間の O-H 距離の動径分布関数では、第1ピークと第2ピークの高さが逆転し、量子効果を取り入れた計算の方がより実験結果を再現し、計算コストの高い経路積分モンテカルロ法の結果も再現する。
2. 水分子の自己拡散係数は、量子計算の結果が古典計算に比べて約 1.2 倍の大きさとなる。これは、上記の構造の緩みとコンシステントであり、はるかに計算コストの高い過去の経路積分モンテカルロ計算やセントロイド動力学計算とも一致している。
3. 赤外吸収スペクトルについて量子計算と古典計算を比較した結果(右図)は以下の通りである。
  - a. 約  $1000\text{ cm}^{-1}$  以下の並進揺らぎや水素結合の libration の領域では、量子計算により強度が約2倍になるが、スペクトル形状には顕著な差は認められなかった。
  - b. 約  $1700\text{ cm}^{-1}$  近傍の変角振動領域では、量子計算で強度が約3倍になり、古典計算で見られた約  $40\text{ cm}^{-1}$  の分裂が消えるが、位置や幅に大きな差はない。
  - c.  $3500\sim 3700\text{ cm}^{-1}$  の伸縮振動領域では、分裂した対称・反対称伸縮のピークが共に量子計算において強度が約2倍となり、位置が約  $60\text{ cm}^{-1}$  赤方シフトする。このシフトはゼロ点効果とポテンシャルの非調和性によると解釈される。
  - d. 量子計算では、約  $4400\text{ cm}^{-1}$  に古典計算では全く見られないピークが見出された。その強度は、伸縮振動のピークよりも約一桁小さい。このピークは波束の幅の振動運動に対応しており、今回導入した量子性により初めて出現する。このモードは、特にOH伸縮と分子回転運動との結合音と共鳴し、エネルギー交換する。赤外とラマンの分光実験でも、OH伸縮ピークの高振動数側に未帰属の小さなピークが観測されており、その強度は重水で弱まることが知られている[6]。



## 【文献】

1. K. Ando, *J. Chem. Phys.* **121**, 7136 (2004).
2. Kim Hyeon-Deuk and K. Ando, *J. Chem. Phys.*, in press.
3. L. X. Dang and B. M. Pettitt, *J. Phys. Chem.* **91**, 3349 (1987).
4. Y. Wu, H. L. Tepper, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **124**, 024503 (2006).
5. K. Ando, *J. Chem. Phys.* **125**, 014104 (2006).
6. Y. Amou and Y. Tominaga, private communication.