

## Ab initio 経路積分ハイブリッドモンテカルロ法を用いた

### ハロゲンイオン水和クラスターの解析

(横浜市大理<sup>1</sup>・JAEA<sup>2</sup>) ○鈴木 机倫<sup>1</sup>・志賀 基之<sup>2,1</sup>・立川 仁典<sup>1</sup>

【序論】ハロゲンイオン水和クラスターは、典型的な水素結合よりも強い相互作用を有しており、イオンの水和過程を理解するうえで重要な系である[1]。この水和クラスターについては実験・理論の双方から、エネルギーや構造に関する水の配位数依存性が報告されている[2-6]。しかしながら、この様なイオン水和クラスターの安定構造を従来の第一原理計算だけで求めると、実験で示唆された構造を再現できない場合がある。これは、水素原子などの軽い原子を含む系では原子核自身の量子揺らぎが大きく、骨格構造にも大きな影響を与えるためである。しかしながら、ハロゲン水和クラスターの構造において、核の量子性の与える影響は十分に解析されていない。

最近、我々は核の量子性を考慮できる経路積分法、中でも4次の Trotter 展開による経路積分分子動力学(PIMD)法を用いて、水クラスターイオンの最小単位の一つである  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  に適用し、同位体効果の温度依存性について解析した。その結果、低温では酸素間距離は H, D, T 置換体の順に短くなるが、高温では逆の傾向を示すことを見出した[7]。しかし、4次の PIMD 法ではヘシアン行列のための計算コストが高いという問題があり、各ハロゲン水和クラスターイオンについて水の配位数依存性などを系統的に評価するのに適していない。そこで、本研究では、ヘシアン行列の計算を必要としない4次の Trotter 展開による *ab initio* 経路積分ハイブリッドモンテカルロ法を新たに提案し、これを用いてハロゲン水和クラスターの構造解析を行った。

【理論】経路積分(PI)法では、 $N$  体の量子粒子(原子核)を量子的 Boltzmann-Gibbs 統計に従って、 $N \times P$  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。通常用いられる PI 法では、 $\exp[\tau(\hat{T} + \hat{V})]$  の  $\tau(=\beta/P)$  の展開に対して2次で打ち切るが、 $\tau$  で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[8]。ここで  $\beta$  は  $1/kT$ 、 $P$  はビーズ数を表す。4次の有効ポテンシャル( $V_{eff}^{4th}$ )は以下のように表される。

$$V_{eff}^{4th} = \frac{P}{2\beta^2\hbar^2} \sum_{i=1}^N m_i \sum_{s=1}^P (\mathbf{r}_i^{(s+1)} - \mathbf{r}_i^{(s)})^2 + \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P V(\mathbf{r}_1^{(s)}, \mathbf{r}_2^{(s)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(s)}) + \frac{\beta^2\hbar^2}{24P^3} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \sum_{s=1}^P [\nabla_i^{(s)} V(\mathbf{r}_1^{(s)}, \mathbf{r}_2^{(s)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(s)})]^2 \quad (1)$$

ここで下付き添字  $i$  は  $i$  番目の原子核、上付き添字  $s$  は  $s$  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、第三項は4次展開による補正項であり、第二および第三項目のポテンシャルおよび力を第一原理計算によって求めることで核と電子の全自由度を量子力学的に扱うことが可能となる。距離の期待値( $\langle R_{ij} \rangle^{4th}$ )の評価子は以下のように表される。

$$\langle R_{ij} \rangle^{4th} = \left\langle \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\{ \left| \mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_j^{(s)} \right| + \frac{1}{12} \left( \frac{\beta\hbar}{P} \right)^2 \left( \frac{\nabla_i^{(s)}}{m_i} V(\mathbf{r}_1^{(s)}, \mathbf{r}_2^{(s)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(s)}) - \frac{\nabla_j^{(s)}}{m_j} V(\mathbf{r}_1^{(s)}, \mathbf{r}_2^{(s)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(s)}) \right) \frac{\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_j^{(s)}}{\left| \mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_j^{(s)} \right|} \right\} \right\rangle \quad (2)$$

核配置のサンプリングに分子動力学法を用いる場合、(1)式の核座標微分が必要であるが、特に右辺第三項の微分で現れるヘシアン行列の計算は大変コストが高い。これに対して、ハイブリッドモンテカルロ法では、(1)式の右辺第一項と第二項の核座標微分で核配置を試行的に動かし、(1)式全体について Metropolis 法で採択を決める。これだけで 4 次の精度を保ったままヘシアン行列の計算を避けることができ、計算コストが大幅に減る。

## 【結果と考察】

### [H<sub>2</sub>分子におけるビーズ数の収束性]

図 1 に 2 次と 4 次展開を用いた場合の、H<sub>2</sub>分子の距離の期待値のビーズ数依存性を示す。計算条件は、300 K、5 万ステップの内 4 万ステップ分の核配置をサンプリングし、数値的なポテンシャル関数を用いた。図 1 から、2 次展開では収束に 128 ビーズ必要であるのに対し、4 次展開では 16 ビーズで、2 次展開の 128 ビーズの結果と誤差の範囲内で一致していることがわかる。エネルギーについても同様の結果が得られ、4 次展開の有効性を確認した。

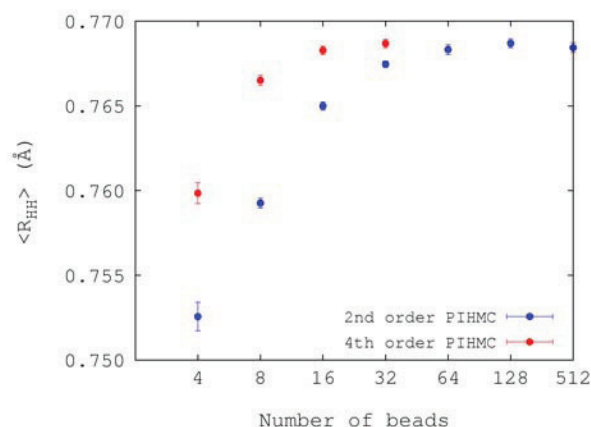


Fig. 1 Distance convergence with respect to the number of beads for 2nd and 4th order Trotter expansions at 300 K.

[F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)] 代表的なハロゲンイオン水和クラスターとして、図 2 に F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)の構造を示す。温度 300 K に設定し、量子計算では P=16、3 万ステップ分の核配置を、P=1 の古典計算では 15 万ステップ分の核配置をサンプリングした。電子状態は RIMP2 /aug-cc-pVDZ レベルを用いた。表 1 に、主な距離

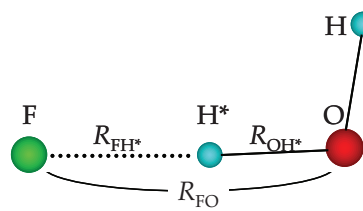


Fig. 2 Schematic illustration of F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O).

の期待値を示す。H\*は図 2 に示す水素結合している水素を示す。核を古典的に扱った F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)の期待値は、平衡構造の核間距離よりも長くなった。一方、核を量子的に扱った H 体と D 体の  $\langle R_{FO} \rangle$  と  $\langle R_{FH^*} \rangle$  は、古典核と比べて短くなることがわかった。これは、水素結合に関与している H\*および D\*は重原子間を非局在化しているためと考えられる。その他の詳細は当日発表する。

Table 1. Average values(Å) and these statistical errors of  $R_{FH^*}$ ,  $R_{OH^*}$ , and  $R_{FO}$  on quantum H, D, and classical F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O).

	$R_{FH^*}$	$R_{OH^*}$	$R_{FO}$
Classical F <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	1.431 ± 0.002	1.063 ± 0.000	2.482 ± 0.002
Quantum F <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O)	1.377 ± 0.004	1.114 ± 0.001	2.465 ± 0.004
Quantum F <sup>-</sup> (D <sub>2</sub> O)	1.395 ± 0.005	1.096 ± 0.001	2.471 ± 0.004
Equilibrium	1.414	1.056	2.469

[1] Edit by R. R. Dogonaze, *et al*, The chemical physics of solvation (Elsevir, Amsterdam, 1985). [2] W. H. Robertson, *et al*, *Science*, **299**, 1367(2003). [3] P. Ayotte, *et al*, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7129(1999). [4] P. Ayotte, *et al*, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10665(1999). [5] G. M. Chaban, *et al*, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4952 (2003). [6] S. S. Xantheas, *et al*, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13489 (1994). [7] K. Suzuki, *et al*, *J. Chem. Phys.*, **129**, 144310 (2008). [8] M. Takahashi, *et al*. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 3765(1984).