

## 水素・重水素移動反応の量子統計力学的第一原理計算

(原子力機構<sup>1</sup>, 日本医大<sup>2</sup>) ○志賀 基之<sup>1</sup>, 藤崎弘士<sup>2</sup>

【序論】 水素結合系では、水素原子の強い量子性を反映して量子的現象（零点振動・トンネリングなど）の影響を受ける。また、水素結合における柔らかい自由度は、室温において熱的に大きく揺らぐため、その他の自由度と複雑に絡んだ豊かな動力的性質を生み出す。

原子核の量子ゆらぎと温度ゆらぎの効果を第一原理計算に取り入れる方法として、第一原理経路積分分子動力学法[1, 2]が知られており、最近ではその改良法として第一原理経路積分ハイブリッドモンテカルロ法[3, 4]も提案されている。これらは、電子状態計算で与えられた断熱ポテンシャル面上で運動している原子核の量子統計力学を、虚時間経路積分理論に基づいたシミュレーションで厳密に解く手法である。

これまで、経路積分シミュレーションを用いて、プロトン化・脱プロトン化された水やアンモニアクラスターなど、柔らかい分子や分子クラスター系の構造ゆらぎについて多くの知見が得られている[5-9]ほか、最近では電子スペクトルや光イオン化[10]、化学シフト[11]の計算も可能になってきた。一方、多体系の量子動力学を扱う方法については決定版と呼べるものはないが、準古典 (quasi-classical) 近似であるリングポリマー分子動力学法やセントロイド分子動力学法などを用いた振動スペクトル計算が試行的に始まっている[12-14]。

【方法】 本発表では、第一原理経路積分法をストリング法[15]と組み合わせることによって、量子系の自由エネルギー曲線を簡易に計算する新たなシミュレーション手法を提案する。この方法では、経路積分表示された原子核の重心位置（セントロイド[16]） $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ を座標変数とし、その座標空間における自由エネルギー面  $A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ を次のように設定する。

$$A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \equiv \beta^{-1} \log \rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$$

ここに、 $\rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ はセントロイド座標に関する確率分布であり、

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) &= \left\langle \prod_{i=1}^N \delta \left( \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{q}_i \right) \right\rangle_{PI} \\ &= Z^{-1} \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \prod_{i=1}^N \left( \frac{m_i P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3P}{2}} \int d\mathbf{r}_{i,1} \int d\mathbf{r}_{i,2} \dots \int d\mathbf{r}_{i,P} \exp(-\beta V_{eff}[\mathbf{r}]) \left[ \prod_{i=1}^N \delta \left( \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{q}_i \right) \right] \right] \end{aligned}$$

である[17-20]。  $A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ の面における反応障壁が最小となる経路を探索するにあたり、経路に沿ってセントロイド変数 $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ の組 (イメージ) を同時に発生させ、ストリング法[21]を用いて最適化する (図1)。得られた自由エネルギー曲線は、固有反応座標[22] (あるいはその自由エネルギー的拡張[23]) のアイデアを量子系へ適用する道のうちのひとつと考えられ、今後、水素・重水素移動反応の解析に役立つものと期待される。

【結果】  $\text{NH}_3$ の反転や $\text{N}_2\text{H}_5^-$ のプロトン移動反応の量子・温度・同位体効果を当日報告する。

1. 各イメージのセントロイド座標を初期化 (IRC 経路などで決める)
- ↓
2. 各イメージについて, セントロイドを固定した経路積分計算を実行
- ↓
3. 自由エネルギー微分 (平均力  $\mathbf{F}_{i,\alpha} = -\frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}_{i,\alpha}} / \left\| \frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}} \right\|$ ) を計算
- ↓
4. スtring法によるセントロイド座標の更新
 
$$\mathbf{q}_\alpha(t+dt) = \mathbf{q}_\alpha(t) + \mathbf{F}_\alpha(t)dt$$

$$\|\mathbf{q}_\alpha(t+dt) - \mathbf{q}_\alpha(t)\| = \text{const.}$$
- ↓
5. 収束するまで操作 2~4 をくりかえす

図 1 : 計算の流れ

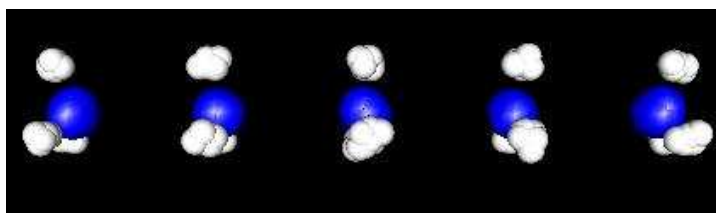


図 2 : アンモニアの反転の量子的反応経路

[1] D. Marx and M. Parrinello, Z. Phys. B 95, 143 (1994); J. Chem. Phys. 104, 4077 (1996). [2] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, Chem. Phys. Lett. 332, 396 (2000); J. Chem. Phys. 115, 9149 (2001). [3] A. Nakayama, T. Taketsugu and M. Shiga, Chem. Lett. 38, 976 (2009). [4] K. Suzuki, M. Tachikawa and M. Shiga, J. Chem. Phys. 132, 144108 (2010). [5] M. Tachikawa and M. Shiga, J. Chem. Phys. 121, 5985 (2004); J. Am. Chem. Soc. 127, 11908 (2005). [6] A. Hayashi, M. Shiga and M. Tachikawa, J. Chem. Phys. 125, 204310 (2006). [7] H. Ishibashi, A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, ChemPhysChem 9, 383 (2008). [8] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, J. Chem. Phys. 129, 144310 (2008). [9] T. Takayanagi, T. Yoshikawa, H. Motegi and M. Shiga, Chem. Phys. Lett., 482, 195 (2009). [10] A. Kaczmarek, M. Shiga, and D. Marx, J. Phys. Chem. A 113, 1085 (2009). [11] M. Shiga, K. Suzuki and M. Tachikawa, J. Chem. Phys. 132, 114104 (2010). [12] M. Shiga and A. Nakayama, Chem. Phys. Lett. 451, 175 (2008). [13] A. Witt, S. D. Ivanov, M. Shiga, H. Forbert, D. Marx, J. Chem. Phys. 130, 194510 (2009) [14] S. D. Ivanov, A. Witt, M. Shiga, D. Marx, J. Chem. Phys. 132, 031101 (2010). [16] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, "Quantum Mechanics and Path Integrals" (McGraw-Hill, New York, 1965). [17] M. J. Gillan, Phys. Rev. Lett. 58, 563 (1987); J. Phys. C 20, 3621 (1987). [18] G. A. Voth, D. Chandler and W. H. Miller, J. Chem. Phys. 91, 7749 (1989); G. A. Voth, J. Phys. Chem. 97, 8365 (1993). [19] G. Mills and H. Jonsson, Phys. Rev. Lett. 72, 1124 (1994); G. Mills, H. Jonsson and G. K. Schenter, Surf. Sci. 324, 305 (1995). [20] M. E. Tuckerman and D. Marx, Phys. Rev. Lett. 86, 4946 (2001). [21] W. E, W. Ren and Vanden-Ejinden, Phys. Rev. B 66, 052301 (2002); J. Chem. Phys. 126, 106103 (2007). [22] K. Fukui, Acc. Chem. Res. 14, 363 (1981). [23] M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida and T. Yamabe, J Phys. Chem. 102, 8202 (1998).