

(京大院・理) ○小野 純一, 金 賢得, 安藤 耕司

【序】水溶液中における水素結合 (H-bond) ダイナミクスの機構を分子レベルで解明することは、水溶液中で起こる様々な化学現象を理解する上で重要である。近年、純水中における H-bond の生成・解離現象と水分子の再配向運動 (大きな角度変位を伴う回転運動) が協奏的に起こるといふ「分子ジャンプ機構」が理論的に提唱され注目を集めている [1]。この他にも、純水あるいは溶液中における H-bond ダイナミクスの分子的機構を理論的に解明する試みが近年勢力的に行われている。しかし、H-bond の記述において本来重要である「プロトンの量子効果」が多くの場合適切に考慮されていないのが現状である。

プロトンの量子効果を適切に考慮した上で現実的な凝縮系分子シミュレーションを実行するためには、多くの技術的困難を克服する必要がある。数值的に厳密な量子動力学計算では、自由度の数が増えると計算コストが急速に増大するため、多自由度の凝縮系シミュレーションを実行することが実質的に不可能となる。一方、多くの半古典論では、精度を上げると理論が複雑となり、凝縮相の实在分子系における実時間・実空間ダイナミクスを解析する事が困難となっている。これらの問題点を克服するため、準量子的時間依存ハートリー (SQTDH) 法 [2] の開発・応用を現在当グループで行っている。SQTDH 法では、量子波束の広がりを表す自由度を導入することによって位相空間が概念的に拡張され、量子波束の中心と幅の自由度に関する古典的な運動方程式が導出される。したがって、本手法は比較的容易に従来の古典分子動力学 (MD) シミュレーションに組み込むことができ、かつ実時間・実空間ダイナミクスをトラジェクトリーに基づいて解析することが可能である。SQTDH 法を用いて水素原子 (あるいは酸素原子) を量子波束として扱った純水の MD シミュレーション (semiquantum water, 以下 SQW) を実行し、古典 MD シミュレーション (full classical water, 以下 FCW) との比較を行うことで、H-bond ダイナミクスにおける量子効果の解析を行うことが本研究の目的である。

【方法】本研究では、squeezed coherent state の球状ガウス波束のハートリー積を試行関数とし、時間依存変分原理を用いて量子波束の中心および幅の自由度に関する運動方程式を導出する。その結果、拡張位相空間での (古典的な) ハミルトン正準方程式が導かれる。ここで、自由度間の相互作用を記述するために試行関数によるポテンシャルエネルギーの期待値を求める必要があるが、解析的な表式が得られない場合は、波束の中心位置の期待値のまわりで適切な次数までテイラー展開した表式を用いる。先行研究 [3, 4] では、主に水素原子の量子性が重要であると考え水素原子のみを量子化したが、本研究ではさらに酸素原子の量子化も行い両者の比較を行った。(以降、前者を H-SQW、後者を OH-SQW と略記する)。

水のポテンシャル関数に関しては、SPC/Fd ポテンシャル [5] を用いた。このポテンシャル関数は、(A) 分子内伸縮振動、(B) 分子内変角振動、(C) 分子間クーロン相互作用および (D) 酸素原子間レナード・ジョーンズ相互作用の項から成る。ポテンシャルの量子化に関しては、A と B についてはそれぞれ 4 次と 2 次までテイラー展開した表式を用い、C に関しては厳密な表式を用いた。OH-SQW の場合は、これらの項に加えて D も量子化する必要があるが、ここでは 4 次までのテイラー展開の表式を用いた。

【結果と考察】 主要な結果を以下に要約する。

(1) 先行研究 [3] では、水素原子の量子効果により動径分布関数 (RDF) のピーク構造が弱まることが報告されているが、新たに酸素原子の量子効果も取り入れることによって、この傾向がさらに強くなった。特に OH 間 RDF の第 1 ピークに関しては、H-SQW のピーク強度は FCW の 95% の値に減少したのに対し、OH-SQW では 91% の値まで減少し、実験結果をより再現した。

(2) 自己拡散係数に関しては、H-SQW では FCW の 1.27 倍の値になるのに対し、OH-SQW では FCW の 1.38 倍の値になった。特に後者の結果は、本研究で使用した SPC/Fd ポテンシャルと類似したポテンシャル (SPC/Fw [6]) に対して行われた Centroid MD の結果 [7] とよく一致している。

(3) 量子波束の幅の運動に関する振動状態密度を調べた結果、水素原子の波束幅の収縮振動に対応したピークが約 4400 cm^{-1} に現れた [3]. このピークの位置や強度に関して、H-SQW と OH-SQW との間に顕著な差は現れなかった. 古典自由度の振動状態密度を解析した結果、この収縮振動運動は、H-bond による束縛回転運動 (libration) と OH 伸縮振動運動の結合音と共鳴していることが明らかになった [3]. さらに、回転の自由度を水分子の慣性主軸まわりの回転自由度に分解した結果、特に分子平面内の回転自由度に由来した libration と OH 対称伸縮振動運動の結合音と強く共鳴していることが明らかになった. 一方、OH-SQW では酸素原子の波束幅の収縮振動に対応したピークが約 1570 cm^{-1} に現れた.

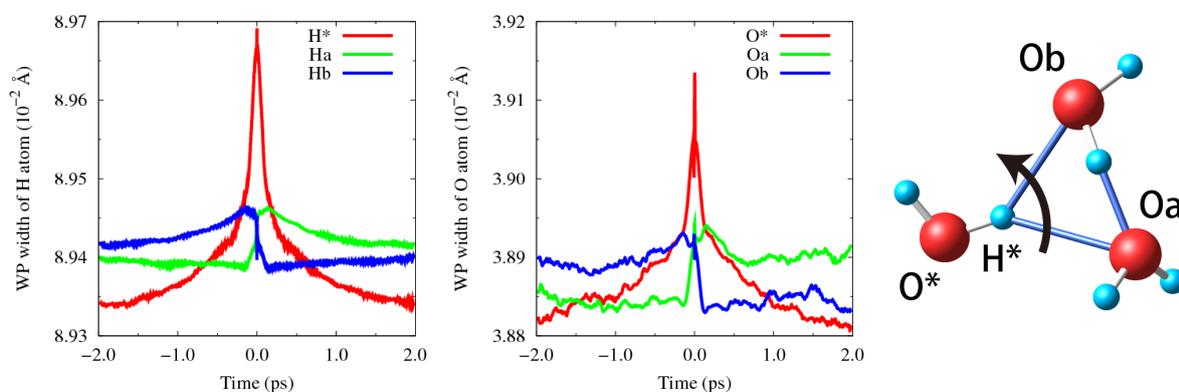
(4) 赤外線形吸収スペクトルを計算した結果、量子効果 (ゼロ点振動) によって OH 伸縮振動バンドがレッドシフトした. シフト幅は、H-SQW と OH-SQW でそれぞれ約 60 cm^{-1} と約 70 cm^{-1} であった. また、前述した水素原子の波束幅の収縮振動に対応した弱いピークが約 4400 cm^{-1} に現れた [3]. 一方、OH-SQW では酸素原子の収縮振動に対応した赤外吸収バンドは現れなかった.

(5) H-bond の生成・解離現象に着目し、H-bond の組み換え反応が起こる前後において、反応を特徴付ける座標の時間発展を調べた. ある水分子の H-bond 供与体 (0^*H^* と表記) に注目し、始状態 ($0^*\text{H}^* \cdots 0a$) から終状態 ($0^*\text{H}^* \cdots 0b$) へと H-bond の組み換えが起きるトラジェクトリーを取り出して平均を取ったところ、始状態の受容体 ($0a$) と終状態の受容体 ($0b$) が等距離 (約 3.3 \AA) かつ等角度 (約 30°) で供与体と弱い H-bond を同時に形成する「中間状態 (symmetric bifurcated H-bond structure)」が存在し、その前後で供与体 (0^*H^*) の再配向運動が伴うことによって H-bond の組み換え反応が起きていることが確かめられた. この結果は、Hynes グループが提唱した「分子ジャンプ機構 [1]」とコンシステントである. 供与体の再配向運動の「ジャンプ角度」や中間状態における酸素原子間距離には、量子効果による違いが現れなかった. 一方、第 2 水和圏に位置する酸素原子 (始状態では $0b$, 終状態では $0a$) と供与体の酸素原子間距離 (始状態では 0^*0b , 終状態では 0^*0a) の時間発展に古典と量子の違いが現れた.

(6) H-bond が組み換わる中間状態において、供与体の水素原子 (H^*) および酸素原子 (0^*) の量子波束が広がっていることが明らかになった (図). 波束の広がり幅の平均値は水素原子と酸素原子で同程度である. また、始状態において受容体 $0a$ の波束幅は $0b$ より収縮しており、結合が組み換わることによって $0a$ と $0b$ の波束幅の値が逆転することが明らかになった.

【参考文献】

[1] D. Laage and J. T. Hynes, *Science* **311**, 832 (2006). [2] K. Ando, *J. Chem. Phys.* **121**, 7136 (2004). [3] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, *J. Chem. Phys.* **131**, 064501 (2009). [4] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, *J. Chem. Phys.* **132**, 164507 (2010). [5] L. X. Dang and B. M. Pettitt, *J. Phys. Chem.* **91**, 3349 (1987). [6] Y. Wu, H. L. Tepper, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **124**, 024503 (2006). [7] F. Paesani et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 184507 (2006).



(図) Average H-bond exchange trajectory における水素原子の量子波束幅の時間発展 (左図) および酸素原子の量子波束幅の時間発展 (中央図). 時間原点は中間状態 (symmetric bifurcated H-bond structure, 右図) に対応している.