

## 2E11 水素の量子統計的ゆらぎを考慮した第一原理分子動力学計算

(原子力機構) ○志賀 基之

水素は最も多量に存在する元素であり、私たちの身の周りにある水溶液中や生体内にもあまねく存在して、系の物性や化学的性質を決定づけている。特に、水素結合を介した分子集団には独特の性質がある。温度や圧力など熱力学的環境や分子の形が少し変わるだけで著しく変容しうる“構造の柔軟性”は興味深い特徴である。水素結合ネットワークの組み替えによる構造相転移やプロトンの移動、輸送をともなった化学反応など、複雑で豊かな性質が発揮されるのはこのためであると言えよう。

分子論の立場では、水素結合の柔軟性は“熱ゆらぎ”と“量子ゆらぎ”をともなった分子運動に由来すると考えることができる。ここで“熱ゆらぎ”とは、温度の影響を受けた分子の古典的な乱雑運動であり、“量子ゆらぎ”とは量子力学独特の確率過程に対応するものとする。量子論では、古典論では行き渡らない範囲に分布することがありうるし、もちろんその逆もありうる。この効果は現象に応じて“零点振動”や“トンネリング”とも呼ばれるが、本質的には原子核の不確定性原理の働きによるもので、水素をはじめとする軽元素に対して大きい。しかし、量子論はどういう場合に不可欠なのだろうか？

これは、逆に、古典論が明らかに破綻するケースを探るのと同じである。そこで、もしも振動回転状態が量子化されていなかったらどうなるか、考察してみよう。もちろん、光吸収スペクトルが不連続ではなくなるであろうが、それだけではない。一般に常温条件下では、エネルギー準位間隔が  $h\omega > kT = \text{約 } 200 \text{ cm}^{-1}$  で自由度は不連続性が認められ、量子性が無視できないことになる。このことから、水素結合性の系（例えば、液体の水）では、分子内振動モードだけでなく、水素結合に関わる分子間振動モードの大部分は量子性を帯びていることがわかる。（実際、水溶液中で観測される速い振動エネルギー緩和は、分子間振動モードの量子性に関係している[1]。）量子的なモードには大きな零点振動があるが、もし仮にこれがなくなり、古典的な熱振動だけに置き換わったとしたら、エネルギーが大幅に減ることになる。その結果、本来あるべきはずの構造ゆらぎが抑制されてしまうであろう。従って、水素結合の構造の柔軟性について正確に議論するには、量子論が不可欠であると結論づけられる。

古典論の限界は、同位体効果を通じてはつきりする場合がある。近年の電子状態理論および振動状態理論の発展により、電子基底状態のポテンシャルは Born-Oppenheimer 近似でほぼ正確に記述でき、同位体の違いがポテンシャルに及ぼす影響は小さいということが確立してきた。従って、同位体効果のほとんどは質量差の効果である（ただし、核スピンや核の大きさが関与する場合などの例外もある）。一方、古典統計力学の正準集合の示すところでは、分子構造の分布やエネルギーの平均値などの“静的”な統計量は質量によらず、同位体効果はない。つまり、質量依存性は量子統計力学でしか出現しないので、同位体効果は量子性を反映した現象なのである。従って、例えば、水の蒸発熱や比熱など熱力学量にみられる重水素置換効果は、水素と重水素の量子性の違いが要因であることになる[2]。

“量子ゆらぎ”を定量的に扱うことのできる分子シミュレーション法として、経路積分法

が知られている。この手法は、一つの原子の量子統計は互いにバネで環状につながった多数の原子核の古典統計に等しいという、Feynman の虚時間経路積分理論の結果を利用したもので、有限温度における複雑な量子多体系のゆらぎを数値的に厳密に取り扱うことができるという特色がある[図 1 左]。また、非経験的電子状態計算と統合した“ab initio 経路積分法”を用いて、原子核と電子からなる系を丸ごと第一原理的に扱った計算が可能である[3]。

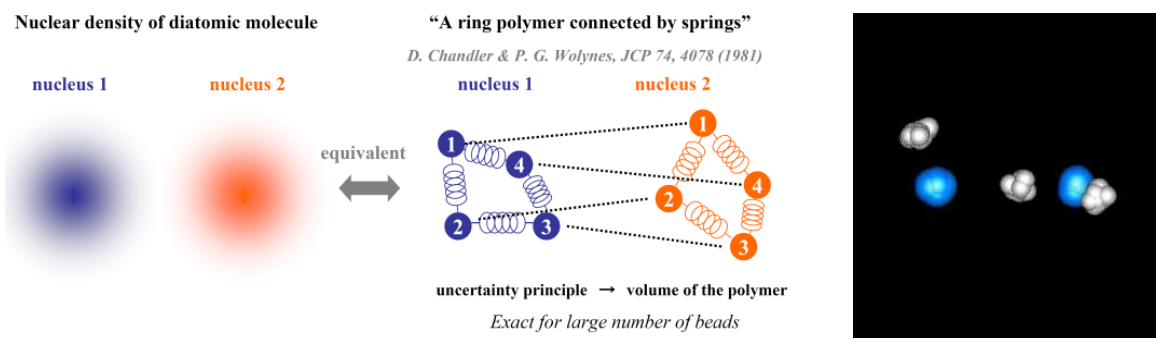


図 1 : 左は二原子分子の経路積分表示の模式図、右は  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  のシミュレーションにおけるスナップショット

このように量子ゆらぎを考慮した高精度のシミュレーションによって、水素結合に対する我々の理解はどう深まるのだろうか。そこで一例として、脱プロトン化された水二量体  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  の場合を取り上げよう[4]。通常の ab initio 法で構造最適化すると、 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}^-$  と  $\text{OH}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$  という形をした二つの安定構造が得られる。しかし、量子ゆらぎ、熱ゆらぎを考慮した経路積分シミュレーション[図 1 右]を行うと、実は水素結合を担う H 原子は酸素間に挟まれた広い空間にわたって分布していることがわかる。これは、 $\text{H}_3\text{O}_2^-$  では二つの間の共鳴状態  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  を作り、H 原子が非局在化することで、両側の酸素と同時に結合したような格好になるためである。また、これにともない、 $\text{O}\cdots\text{O}$  間距離は H 原子の相対位置と相関した動径分布を示す。さらに、両端の H 原子は  $\text{O}\cdots\text{O}$  軸のまわりで複雑な束縛回転運動しており、極めて構造は“フロッピー”である。このように、量子統計力学的なゆらぎにより決まった形をもたない分子描像は、従来の水素結合に対する見方の修正を迫るものかもしれない。

上述のように、構造ゆらぎの大きさは同位体効果で変わりうる。実際に、このシミュレーションが予測するところでは、室温以上の温度領域で、 $\text{D}_3\text{O}_2^-$  の酸素間距離は  $\text{H}_3\text{O}_2^-$  のそれよりも若干長くなる。これは、 $\text{D}_3\text{O}_2^-$  では量子性が少し弱まり、 $\text{O}\cdots\text{D}-\text{O}$  や  $\text{O}-\text{D}\cdots\text{O}$  のように D が局在化した構造が残って、D が片一方の酸素により強く結合する傾向があるからである。こうして、H と D の非局在化の度合いの差が、水素結合の強さにも微妙な影響を与えている。なお、 $\text{H}_3\text{O}_2^-$  と同様のふるまいは、 $\text{H}_5\text{N}_2^-$  や  $\text{H}_7\text{N}_2^+$  においても見られる[5]。

[1] Shiga, M.; Okazaki, S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5390.

[2] Shiga, M.; Shinoda, W. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134502

[3] Shiga, M.; Tachikawa, M.; Miura, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9149.

[4] Tachikawa, M.; Shiga, M. *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11906.

[5] Ishibashi, H.; Hayashi, A.; Shiga, M.; Tachikawa, M. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 383.