

楕円状ガウス波束を用いた水の準量子的分子動力学シミュレーション：
水素結合の組み換えに伴う核の量子揺らぎのメカニズム

(京大院・理) ○小野 純一, 安藤 耕司
ono@kuchem.kyoto-u.ac.jp

【序】純水中における水素結合 (HB) ダイナミクス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。そのため、純水を対象とした古典分子動力学 (MD) 法による理論的解析が近年活発に行われている。しかし、古典力学の枠組みでは HB ダイナミクスにおける「核の量子効果 (ゼロ点エネルギー等)」を適切に考慮することができない。そこで我々は、凝縮相における (比較的弱い) 核の量子効果を適切に導入した上で分子シミュレーションを実行し、その実時間・実空間量子ダイナミクスの微視的機構を解析するため、準量子的 (SQ) MD 法の開発を独自に行っている。本手法を純水へ適用し、対応する古典 MD の結果と比較することによって、水の HB ダイナミクスにおける核の量子揺らぎの重要性を検証・解析することが本研究の目的である。

【方法】我々はまず、量子波束の回転に関する不変性を保持した最も単純なモデルとして「球状ガウス波束 (SGWP)」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 SGWP の中心および幅の自由度に関するハミルトン正準方程式を導出することによって、SQMD 法の開発を試みた。次に、水の HB は強い方向性を持つことから量子波束の異方性を取り入れることが重要だと考え、量子波束の回転に関する不変性を保持した「楕円状ガウス波束 (EGWP)」に基づいた新たな SQMD 法の開発を行った。本手法では、量子波束の中心の自由度に加え、量子波束の幅に対応した分散共分散行列に関するハミルトン正準方程式を導出することによって、量子波束の異方的な揺らぎを記述することが可能になった。水の経験的ポテンシャル関数として flexible SPC モデル [1] を採用して、EGWP および SGWP に基づいた SQMD 法をそれぞれ実行し、対応する古典 MD の結果と比較を行った。

【結果と考察】主要な結果を以下に要約する。(詳細に関しては当日議論を行う予定である)。

- (1) 酸素水素 (OH) 間の動径分布関数の計算結果を図 1 に示す。SQMD では主に水素原子の量子波束の広がりによって分子内共有結合に由来する 1st peak がブロードになり、実験結果 [2] と同様の傾向が再現された。また、局所的な HB 構造に対応した 2nd peak に着目すると、そのピーク強度は SGWP では古典と同程度であるのに対し、EGWP では古典と比較して著しく減少した。すなわち、量子波束の異方性が局所的な HB 構造に影響を及ぼすことが明らかになった。
- (2) SGWP では、水の分子間相互作用の中でも特に重要なクーロン相互作用が古典 MD と (事実上) 等価になるため、主に分子内相互作用に由来したゼロ点エネルギー (ZPE) のみが量子効果として導入されるのに対し、EGWP では分子間および分子内相互作用に由来した ZPE が共に導入される。特に

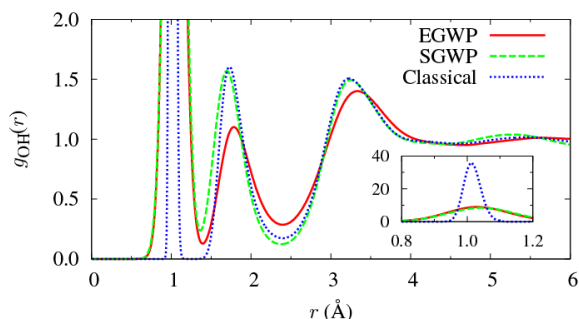


FIG. 1. Oxygen-hydrogen radial distribution functions for liquid water. The inset shows the close-up of intramolecular contributions.

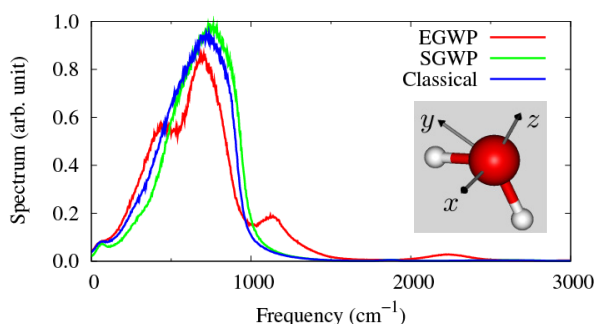


FIG. 2. Power spectra of angular velocities corresponding to the out-of-plane librational motions around the molecular y -axis defined in the inset.

後者では、クーロン相互作用に由来した分子間 ZPE と、OH 間伸縮振動の非調和性に由来した分子内 ZPE が互いに競合することが明らかになった。これは、虚時間経路積分 MD 法による過去の結果 [3,4] とコンシステントである。

- (3) 赤外線形吸収スペクトルを計算した結果、SGWP では球状の量子波束が等方的に収縮する振動運動に由来した赤外吸収バンドが約 4500 cm^{-1} に現れたが、このような明確なバンドは赤外線形吸収スペクトルの実験結果[5]には観られないため、SGWP モデルを水に適用する妥当性を精査する必要性が生じた。一方、EGWP ではこの赤外吸収バンドが消失した。
- (4) HB による束縛回転運動 (librations) に着目し、その振動状態密度の解析を行ったところ、EGWP では水分子の面外方向の束縛回転運動 (out-of-plane librations) の高周波数側に SGWP や古典では得られない振動モードが生じることが明らかになった (図 2)。すなわち、量子波束の異方的な揺らぎが面外方向の束縛回転運動に影響を及ぼすことが明らかになった。
- (5) 局所的な HB 数の揺らぎに着目し、その時間相関関数[6]を計算した結果、SGWP では古典より遅い減衰を示すのに対し、EGWP では古典より速い減衰を示した (図 3)。これは、前者では分子内 ZPE (OH 間伸縮振動の非調和性により有効結合長が伸び、水分子の双極子モーメントが増大する効果をもたらす) が支配的であるのに対し、後者では分子内 ZPE と分子間 ZPE との間で競合が発生するためである。また、HB 数のパワースペクトルを計算した結果、古典系と量子系の両者において $1/f$ スペクトルが得られた (図 3)。
- (6) EGWP モデルの SQMD を用いて、HB の組み換え反応が起こる前後における量子波束の時間発展を調べた。ある水分子の HB 供与体 O^*H^* に着目し、始状態 $\text{O}^*\text{H}^*\cdots\text{Oa}$ から終状態 $\text{O}^*\text{H}^*\cdots\text{Ob}$ へと HB の組み換え反応が起こるトラジェクトリーを取り出して平均を取ったところ、反応の中間状態 (symmetric bifurcated HB structure) [7] において、 H^* の量子波束に以下のような特徴がみられた。
 - O^*H^* 方向に局在化する (図 4 赤線)。
 - 面外方向および O^*H^* に垂直な面内方向に非局在化する (図 4 青線および緑線)。

【参考文献】

- [1] K. Toukan and A. Rahman, *Phys. Rev. B* **31**, 2643 (1985). [2] A. Soper, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 335206 (2007). [3] H. A. Stern and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **115**, 7622 (2001). [4] S. Habershon, T. E. Markland, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **131**, 024501 (2009). [5] J. E. Bertie and Z. D. Lan, *Appl. Spectrosc.* **50**, 1047 (1996). [6] R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **126**, 204107 (2007). [7] D. Laage and J. T. Hynes, *Science* **311**, 832 (2006).

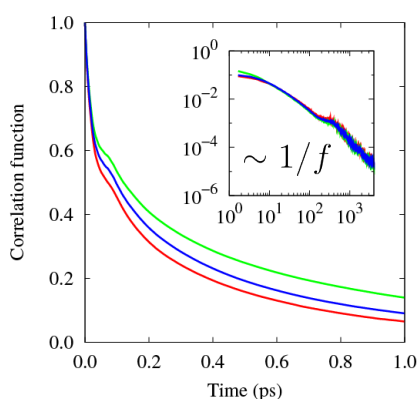


FIG. 3. Normalized autocorrelation functions of HB number fluctuations obtained from EGWP-SQMD (red line), SGWP-SQMD (green line), and classical MD (blue line) simulations. The inset shows the power spectra.

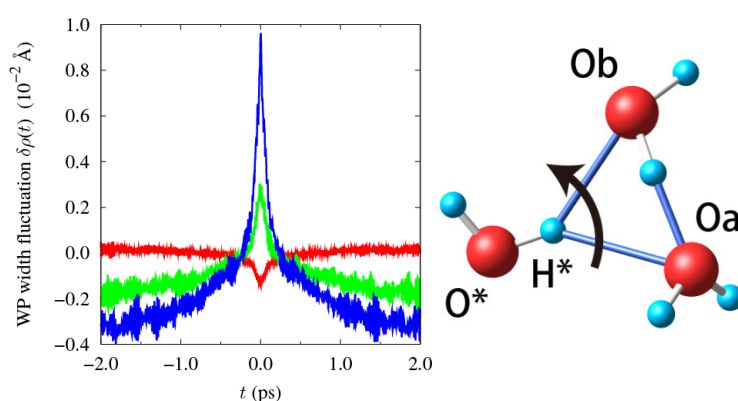


FIG. 4. Time evolutions of wave packet (WP) width fluctuations of H^* atom along the average HB exchange trajectory (left). The time origin ($t = 0$) corresponds to the symmetric bifurcated HB structure at the intermediate state of the HB exchange process (right). Note that the WP width fluctuation is defined as follows: $\delta\rho(t) = \rho(t) - \langle\rho\rangle_0$