

2B14 核量子性を取り入れた量子分子動力学法の構築と水素分子性量子凝縮体への分子科学的アプローチ

(京大院理, JST さきがけ) 金賢得

Developments of Quantum Molecular Dynamics Simulation with Nuclear Quantum Effects and Its Application to Hydrogen Condensed Phases
(Kyoto University, PRESTO) Kim Hyeon-Deuk

【はじめに】

水素は全宇宙で最も豊富に存在する元素であり、総数比は全原子の 90% 以上、総重量比でも約 70% を占めるとされる。しかし原子番号 1 の水素は、最小かつ最軽量の核という特異な性質によって、プロトン単体から凝縮相に至るまで様々な局面で強い核量子性を示し、構造やダイナミクス、そして輸送係数に至るまで決定的な影響を与え、相図全体を大きく変化させる。実際、これまで Centroid 分子動力学法や Ring-Polymer 分子動力学法など経路積分に基づく半量子分子動力学法で、水素核のゼロ点振動や非局在化といった核量子性を取り入れながら、液体水や液体水素の非自明な物性を再現する試みが長く続けられてきた。発表者も、O-H 振動や bending など分子内自由度を含んだ水の代表的モデルポテンシャル Flexible SPC をベースにして、水分子内の各水素核を質点ではなくガウス型波束として導入し、その運動方程式を導出することで、核量子効果を取り入れた水の半量子分子動力学法を開発した。[1,2] これは核波束の実時間半量子分子動力学法を分子凝縮相で実現した初めての例である。

しかし上記すべての半量子分子動力学法において、フェルミオンである電子は動力的扱いの対象外となってきた。分子凝縮相において、核だけでなく電子まで量子動的に扱う試みはこれまで成功していない。例えば、Centroid 分子動力学法や Ring-Polymer 分子動力学法では、液体水素を記述するため球対称な Silver-Goldman(SG)モデルポテンシャルをベースに、その上に核量子性を経路積分法によって導入している。SG ポテンシャルは多くのモデルパラメータを含む一方で、適用できる凝縮相は限定される。また、球対称ポテンシャルであるため、分子内振動や分子配向が議論できない。一方で、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学法によって逐次計算したポテンシャル上に、同じく経路積分法によって水素核量子性を導入する方法では、長距離分散力を取り入れることができないという局所密度汎関数の持つ固有の欠点から、分子間距離の短い超高圧固体水素系に適用が限られている。両者の方法がともに採用している経路積分法は、核を古典 polymer で表現することで核量子性を取り入れているが、この古典 polymer の性質を規定するために、導出過程で平衡状態の分配関数を仮定する。これにより、両者の手法は適用が平衡状態のみに限られ、計算可能なのは平衡状態下のアンサンブル平均のみである。

【量子分子動力学法の特徴】

発表者は最近、核だけでなく電子も同時にガウス波束化することで、より普遍性の高い量子分子動力学法と呼べる手法を開発した。[3,4] そのためにまず、水素分子の二量体を 4 つ

の核波束と4つの電子波束からなる波動関数によって表現し、水素の分子間・分子内相互作用ポテンシャルの期待値を波動関数から直接陽に導出した。本手法では、スピン自由度を含めてフェルミオンとして電子波束を扱うことでパウリの排他エネルギーを取り入れており、これによってモデルポテンシャルや経験的パラメータの事前導入が一切不要となった。本手法で導出された水素分子間相互作用ポテンシャルの期待値は、Lennard-Jones ポテンシャルに特徴的な長距離分散力をしっかりと表現できており、孤立分子から高圧固体に至るまで幅広い水素分子凝縮相への適用が可能である。他にも本手法は次のような特徴を持つ。①アンサンブル平均だけではない水素核の微視的ダイナミクスが実時間で直接追える。②分子内自由度を持った非球形の水素分子を扱っており、分子配向や libration, 分子内 H-H 振動を様々な凝縮相で記述できる。③核量子効果が非摂動的に取り入れられており、強い核量子性に対応できる。④水素核の時間発展が運動方程式の形で書かれているため、他手法に比べ計算コストが格段に抑えられ、かつ従来の古典的分子動力学法の計算テクニック（熱浴法・並列化・サンプリング法・境界条件など）の多くを適用できる。⑤相転移・クラスター成長・エネルギー移動や分子流のある系など多彩な非平衡系にも適用できる。

【結果】

実際に開発した量子分子動力学法を用いて、液体水素の動径分布関数・拡散係数・粘性係数を、その異常な温度依存性・システムサイズ依存性まで含めて再現することに成功し[4]、液体水素の新たな分子ダイナミクス描像を提起した。[5] 凝固点温度以下では、安定的な六方最密構造を持つ固体水素を実現し、圧力に敏感とされる固体水素内のフォノン振動数 40cm^{-1} や、固液相転移による HH 振動数の数 cm^{-1} オーダーの微小飛びまでを再現することに成功した。これにより、飽和蒸気圧下の固体水素の分子性固体としての特性提唱を初めて行った。[6] 最近では、冷却実験で未だに捉えられておらず未知の量子凝縮相とされる過冷却状態を computational に達成し、準安定状態にある水素凝縮相の実験的モニタリングを先導する先駆的结果を得ている。[7]

本受賞講演では、発表者が開発してきた量子分子動力学法の基本原理や特徴、そして主な結果をダイジェストで紹介し、今後の発展性についても言及する。

【参考文献】

- [1] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *J. Chem. Phys.*, **131**, 064501 (2009).
- [2] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *J. Chem. Phys.*, **132**, 164507 (2010).
- [3] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *Chem. Phys. Lett.*, **532**, 124 (2012).
- [4] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *J. Chem. Phys. (Communication)*, **140**, 171101 (2014).
- [5] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *Phys. Rev. B*, **90**, 165132 (2014).
- [6] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *J. Chem. Phys. (Communication)*, **143**, 171102 (2015).
- [7] [K. Hyeon-Deuk](#) and K. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication)*, **18**, 2314 (2015).