

変分経路積分分子動力学法を用いた プロトン化水クラスターの同位体効果に関する研究

¹金沢大院自然

○杉澤宏樹¹, 井田朋智¹, 三浦伸一¹

Isotope Effect Study of Protonated Water Clusters using Variational Path Integral Molecular Dynamics Method

○Hiroki Sugisawa¹, Tomonori Ida², Shinichi Miura³

¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 The study of protonated water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ is important to understand the chemical phenomena such as the protonic-transferring process and acid/base reactions because such structures are present everywhere in aqueous solution. Since the $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ is strongly influenced by proton-driven nuclear quantum effect, the quantum properties of the structures should be carefully investigated. Therefore, to discuss the quantum properties, we analyze the isotopic effects on $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n = 1\sim 4$) by changing protons to deuterium D and tritium T in this study. Here, we used the variational path integral molecular dynamics method which can handle strictly the nuclear quantum effect as the analysis method.

【序】 プロトン化水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ は、水溶液中の至る場所に存在する化学種であり、プロトン移動や酸塩基反応などの化学現象を理解するために、その性質の解明が重要とされる。特にこの構造は、プロトン由来の量子効果を強く受けることが想定され、その量子特性を慎重に調べる必要がある。このために本研究では、プロトンを重水素 D、三重水素 T に変化させることにより、 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ の分子物性に対する同位体効果を詳細に解析する。

量子効果を正確に評価する方法として、本研究では、変分経路積分分子動力学 (VPIMD) 法[1]を採用する。VPIMD 法は、量子モンテカルロ法の一つであり、多体系の基底状態を厳密に計算することができる。本研究では、VPIMD 法を用いて $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n = 1\sim 4$)におけるプロトンの同位体効果を詳細に議論する。

【理論】 変分経路積分[2]を構築するために、試行関数 $|\phi_T\rangle$ から系の基底状態 $|\Psi_0\rangle$ を取り出す次の関係式を用いる：

$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\frac{\beta}{2}\hat{H}} |\phi_T\rangle \quad (1)$$

ここで、時間発展演算子との対応から、 β は虚時間と呼ばれる。この状態 $|\Psi_0\rangle$ の内積 Z_0 をとると：

$$Z_0 = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \phi_T | e^{-\beta\hat{H}} | \phi_T \rangle = \int \int dR dR' \langle \phi_T | R \rangle \langle R | e^{-\beta\hat{H}} | R' \rangle \langle R' | \phi_T \rangle \quad (2)$$

ここで、 β を逆温度とみなせば、行列要素 $\langle R | e^{-\beta\hat{H}} | R' \rangle$ は密度行列と一致する。つまり、式(2)を離散化した経路積分の形式で書き直すことができる：

$$Z_0 = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \propto \int dR^0 \dots \int dR^M \phi_T(R^{(0)}) e^{-S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)/\hbar} \phi_T(R^{(M)}) \quad (3)$$

ここで、 $\Delta\tau = \beta/M$ は虚時間ステップ、 M は虚時間スライスの数、 $S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)$ は離散化された虚時間作用である。擬分配関数 Z_0 は、有限温度の経路積分分子動力学法の場合と同様に古典的な高分子の配位積分とみなすことができる。この時、有限温度の場合と異なり、“閉環高分子”をとり扱うことになる。本研究では、分子動力学法を用いてサンプリングを実行する VPIMD 法を用いた。

【結果・考察】 Table. 1 にまとめた計算条件に基づいて VPIMD 計算を実行した。同位体効果と量子構造揺らぎの関係を調べるため、 $n = 2$ の場合を例にとり Fig.1 に $H_5O_2^+$ および $D_5O_2^+$ 、 $T_5O_2^+$ に対する O-H 原子間距離の分布を示した。ここで、1.8 bohr 付近の分布は O に直接結合した水素、2.3 bohr 付近の分布は二つの酸素に共有された水素である。Fig.1 において、水素の質量が増加するにつれ、O-H 原子間距離の期待値が減少した： $\langle R_{OH} \rangle < \langle R_{OD} \rangle < \langle R_{OT} \rangle$ 。これは、質量の大きな同位体の導入により、非調和なポテンシャル面上で粒子の確率密度が局在化したために生じた現象である。

続いて、同位体効果と構造の安定性との関係を調べるために、 $n = 4$ の場合を例にとり、 $H_9O_4^+$ および $D_9O_4^+$ 、 $T_9O_4^+$ に対するエネルギーダイアグラムを Fig.2 に示した。ここで、Fig.2 (a) は三つの構造が持つ OSS3 ポテンシャルの最小値を示し、図 2 (b)~(d) は VPIMD 法によって計算された全エネルギーを示している。Fig.2 (a) において、三つの構造が持つエネルギーは、branched < cyclic < linear の順であったが、Fig.2 (b)~(d) では核の量子効果を加味したことで、branched < linear < cyclic の順に変化した。また、水素の同位体効果によって、三つの構造のエネルギー差が Fig.2 (a) に接近した。具体的には、Fig.2 (b) において cyclic 構造と linear 構造のエネルギー差は 2.34 kcal/mol であったが、Fig.2 (d) では 0.35 kcal/mol まで減少した。詳細については当日のポスターにて発表する。

【参考文献】

- [1] S. Miura, Chem. Phys. Lett. 482, 165 (2009).
- [2] D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. 67, 279 (1995).
- [3] L. Ojamäe, et. al., J. Chem. Phys. 109, 5547 (1998).
- [4] G.J. Martyna, et. al., J. Chem. Phys. 97, 2635 (1992).

β	0.020 (K^{-1})
$\Delta\tau$	1.0×10^{-4} (K^{-1})
M	200
time increment	OSS3 ^[3]
potential	0.2 (fs)
sampling	1 000 000 (times)
Thermostat	Nose-hoover chain ^[4]

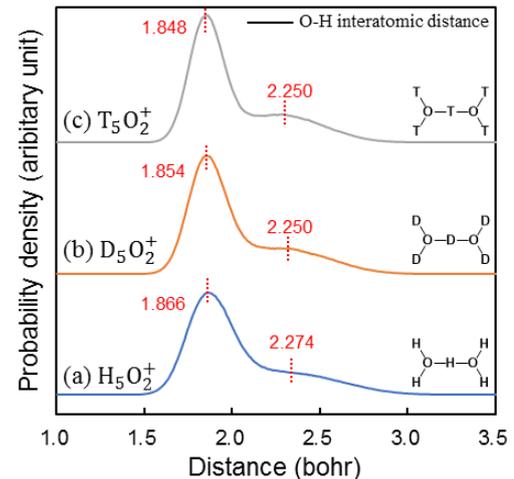


Fig. 1. Distributions of O-H interatomic distance. (a), (b) and (c) show the results for $H_5O_2^+$, $D_5O_2^+$, and $T_5O_2^+$, respectively. Red numbers indicate the expected value of internuclear distance $\langle R_{OH} \rangle$.

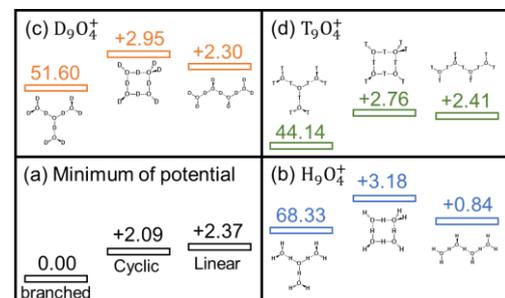


Fig. 2. Energy diagrams for each structure of $n = 4$. Minimum potential energy of OSS3 in (a); total energies by VPIMD in (b) $H_9O_4^+$, (c) $D_9O_4^+$ and (d) $T_9O_4^+$, respectively. Energies of cyclic and linear structures are presented by the difference from the energy of the branched one. Where kcal/mol was used as unit.