

1P122 第一原理経路積分分子動力学法による H_5^+ クラスターの量子揺らぎに関する研究

(科技機構¹・産総研²・奈良女子大理³) 太田靖人^{1,2}, 太田浩二², 衣川健一³

【序】水素クラスターイオンは量子多分子系におけるイオン - 溶媒相互作用を理解するための重要な研究対象として位置付けられている。奇数個の原子核からなる水素クラスターカチオンは、 H_3^+ の核に H_2 分子ユニットが溶媒和した構造を形成することが知られている。このような水素クラスターカチオンの中で、 H_5^+ は最小の $H_3^+ \cdot (H_2)_n$ 型のクラスターとして興味を持たれているが、このクラスターの熱平衡特性についてはあまりよくわかっていない。 H_5^+ の熱平衡特性に関する解析が困難な理由の一つは、 H_5^+ のポテンシャル曲面上の停留点付近が極めてフラットかつ非調和性が大きい点である。二つ目の理由は、 H_5^+ を構成する水素原子の質量が軽いため、原子核の波動的な性質が重要になるという点である。このような問題を解決する一つの有効な計算手法としては第一原理経路積分分子動力学法が挙げられる。本研究ではMP2 レベルの電子状態計算を用いた ab initio PIMD 計算を行い H_5^+ の内部自由度に関する熱平衡特性を調べた。得られた結果を ab initio classical MD 計算と比較することにより、原子核の量子効果の重要性を明確に示す。

【計算方法】計算方法は第一原理電子状態計算と経路積分分子動力学法 (PIMD) を結合させた ab initio PIMD に基づいている。 ab initio PIMD 計算では Born-Oppenheimer 近似の枠組みの中で原子核と電子の自由度が共に量子力学的に取扱われる。 ab initio PIMD で必要とされる実原子間力は GAMESS ソフトウェアを用い、電子状態計算の近似レベルは MP2/6-311G** とした。 H_5^+ の ab initio PIMD および ab initio classical MD 計算を 5K から 200K にわたって行った。今回の PIMD 計算では各々の温度に対し、虚時間に沿って離散化された点の数は 32 とした。

【結果と考察】 H_5^+ クラスターは二個の水素分子ユニットの間にプロトンが束縛された構造をとるとみなすことができる。この分子内のプロトンの運動と水素分子ユニット間の運動の相関を調べるため、以下のような座標を定義する(図 1 参照)。

$$s = |\mathbf{r}_c - \mathbf{G}| - |\mathbf{r}_c - \mathbf{G}'|$$

$$R = |\mathbf{G} - \mathbf{G}'|$$

ここで、 \mathbf{r}_c は中心のプロトンの座標、 \mathbf{G} , \mathbf{G}' は二つの水素分子ユニットの重心を表す。 s は左右の水素分子ユニットに対する中心プロトンの相対的な位置を示す座標であり、 R は二つの水素分子ユニット間の距離を表している。図 2 に分布関数 $D_f(s, R)$ の二次元プロットを示す。5 K での古典計算で得られた分布はエネルギー極小点からほとんど広がっておらず、剛体的な $H_3^+ \cdot H_2$ 構造を取り、相互変換は起きていないことがわかる。一方、同温度における量子計算で得られた分布は古典の結果に比べて広範囲に広がっている。 $(s, R) = (\pm 0.4, 2.2)$ 付近の二つの高密度領域は $H_3^+ \cdot H_2$ と $H_2 \cdot H_3^+$ の相互変換において量子トンネリングが起きていることを示している。

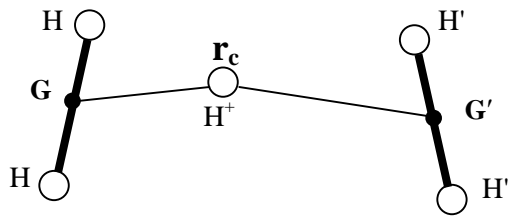


図1 r_c, G, G' の定義。白丸は水素原子核を表す。

200 K においても量子と古典計算の結果は大きく異なっている。200 K での量子計算の結果では 5 K で見られた二つの高密度領域が消失し、比較的高密度な領域が intrinsic reaction coordinate path から逸れて R が増加する領域に広がっている。これは熱励起によって分布 D_r への高エネルギー状態の寄与が増加したことを反映したものであると考えられる。

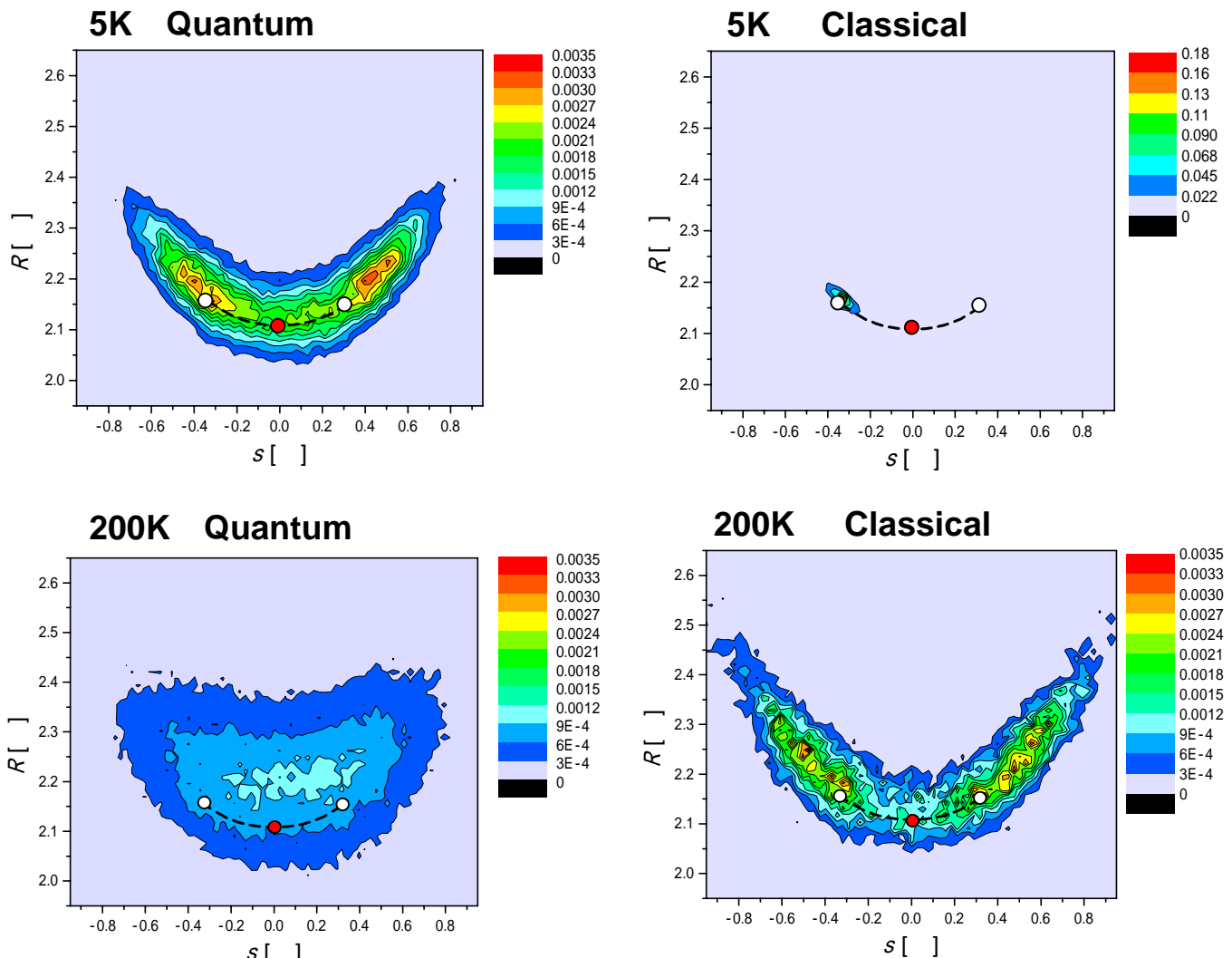


図2 $D_r(s, R)$ の二次元プロット。図中の点線は intrinsic reaction coordinate、白丸はエネルギー極小点、赤丸は鞍点を示す。

【結論】MP2 レベルの分子力場に基づく ab initio PIMD および ab initio classical MD 計算を H_5^+ に適用し、5 K-200 K における H_5^+ の熱平衡特性を調べた。量子と古典計算の結果を比較することにより、5 K および 200 K とともに原子核の量子効果が H_5^+ の構造に大きな影響を与えることがわかった。5 K での量子計算では、 $H_3^+ \cdot H_2$ と $H_2 \cdot H_3^+$ 間の相互変換における量子トンネリングを観測することができた。また 200 K での量子計算では水素分子ユニット間の距離が顕著に大きくなることがわかった。