

# 3C07 核・電子の量子効果を含めた水和クラスターの理論的研究 (横浜市大理<sup>1</sup>・JST PRESTO<sup>2</sup>・原研<sup>3</sup>)

立川 仁典<sup>1,2</sup>・志賀 基之<sup>3</sup>

【序】水素結合系やプロトン(水素)移動反応など、多くの化学反応過程において原子核の量子力学的性質が重要であることが見出されている。我々は既に電子核混合系を量子力学的に取り扱うため、分子軌道の概念をプロトン・ミュオン・陽電子といった多成分系に拡張させた「多成分(multi-component)分子軌道法」の開発[1]、および断熱近似のもとで核の量子効果に経路積分法を、電子状態に非経験的分子軌道法を用いる「第一原理経路積分分子動力学 (*ab initio* PIMD)法」の開発[2]を行ってきた。*ab initio* PIMD 法は経験的ポテンシャル関数を一切用いずに、非経験的に電子状態を解きつつ、量子力学的な原子核の温度揺らぎを考慮することを可能とする。そこで本報告では、*ab initio* PIMD 法を用いて水和クラスター( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ )の計算を行い、核の量子効果が及ぼす骨格構造の変化、電子状態緩和、およびその同位体効果を考察する。

【方法】経路積分法では、図 1 に示すように、核の量子性を量子的 Boltzmann-Gibbs 統計に従って古典粒子の集まり(ビーズ)として表現する。軽水素に対しては  $\Delta t=0.1$  fs、重水素に対しては  $\Delta t=0.15$  fs で、5,000 steps の熱平衡状態に達した後、25,000 steps 分の核配置をサンプリングした。比較のために古典シミュレーションも行い、10,000 steps の後、190,000 steps 分の核配置をサンプリングした。電子状態は MP2/6-31++g\*\*レベルで評価した。



Figure 1: Two representative snapshots of EQ and TS configurations.

【結果】図 2 に、(a)300K における Classical  $\text{H}_3\text{O}^+$ , (b) 300K における Quantum  $\text{H}_3\text{O}^+$ , (c) 300K における Quantum  $\text{D}_3\text{O}^+$ , (d) 1800K における Quantum  $\text{H}_3\text{O}^+$  の OH(OD)距離の分布を示す。ポテンシャルの非調和性により、(a)Classical  $\text{H}_3\text{O}^+$ , (c)Quantum  $\text{D}_3\text{O}^+$ , (b)Quantum  $\text{H}_3\text{O}^+$  の順で、平均距離が長くなっており、量子効果、同位体効果が十分に再現されているのが解る。また、(b)300K, (d)1800K での  $\text{H}_3\text{O}^+$  の OH 距離の分布を比べると、300K の分布よりも 1800K での分布の方がより広がっているのが解る。これは 300K ではほぼ基底

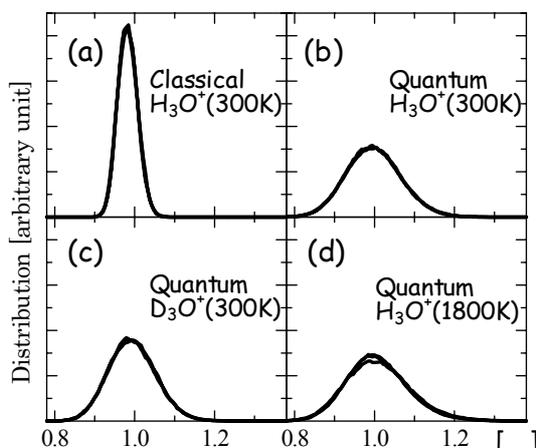


Figure 2: The distribution of  $R_{\text{OH}}$  ( $R_{\text{OD}}$ ).

状態に分布していたものが、1800K では振動回転の励起状態が寄与するためである。

図 3 に 300K での  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{D}_3\text{O}^+$ 、および 1800K での  $\text{H}_3\text{O}^+$ における、酸素原子からの  $\text{H}_3(\text{D}_3)$ 面への距離( $h$ )の分布を示す。 $h=0.00, 0.27$  の構造がそれぞれ遷移状態(TS)構造と平衡(EQ)構造に相当する。300K での  $\text{H}_3\text{O}^+$ と  $\text{D}_3\text{O}^+$ の分布を比べると、 $\text{H}_3\text{O}^+$ では遷移状態付近に分布を持つのにに対し、 $\text{D}_3\text{O}^+$ ではほとんど分布を持たないといった、顕著な違いが現れている。古典的取り扱いでは両者は同じ分布を与えるので、この違いは量子効果に由来するものであることがわかる。

次に表 1 に、Mulliken Population により求めた電荷密度の期待値を示す。 $\text{H}_3\text{O}^+$ の水素原子上(H)の電荷密度は、 $\text{D}_3\text{O}^+$ の水素原子上(D)の電荷密度よりも小さくなっているのが解る。これは、

$\text{H}_3\text{O}^+$ の方が  $\text{D}_3\text{O}^+$ と較べて分極が大きくなっていることを意味し、H/D 同位体効果が骨格構造だけでなく、電子状態にも影響を与えていることが解る。従来の調和振動子に基づく解析では、このような構造に対する幾何学的同位体効果、温度効果を表現することはできない。

表 2 に、酸素原子の同位体置換体 ( $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ ) の結果を含めた OH 距離、HOH 結合角の期待値を示す。 $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ においては、OH 距離は  $\text{H}_3\text{O}^+$ イオンの OH 距離と近い値を持つのにに対し、 $h$  はむしろ  $\text{D}_3\text{O}^+$ イオンの場合

と似た値をとるといふ、興味深い結果が得られた。これは、Walden 反転に対しては、HHH 平面を通る O 自身の同位体効果も重要であることを意味する。

$\text{H}_5\text{O}_2^+$ 、 $\text{H}_3\text{O}_2^-$ の同位体効果・温度効果の詳細は、当日報告する。

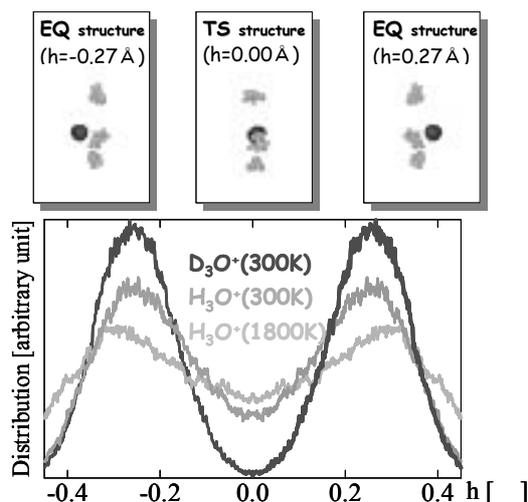


Figure 3: The distribution of  $h$  with several conditions

TABLE I: Thermal averages of hydronium ion

	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{D}_3\text{O}^+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	Classical
Temperature[K]	300	300	1800	300
Mulliken				
$\langle \rho_H \rangle$	0.496	0.498	0.494	0.500
$\Delta \rho_H$	0.010	0.009	0.025	0.010
$\langle \rho_O \rangle$	8.513	8.507	8.519	8.499
$\Delta \rho_O$	0.016	0.014	0.041	0.016

TABLE II: Thermal averages of hydronium ion by *ab initio* PIMD.

	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{D}_3\text{O}^+$	$\text{H}_3^{18}\text{O}^+$	$\text{H}_3\text{O}^+$	Classical
Temperature[K]	300	300	300	1800	300
Geometry [Å and degree]					
$\langle R_{\text{OH}} \rangle$	0.999	0.994	0.999	1.010	0.983
$\Delta R_{\text{OH}}$	0.069	0.059	0.068	0.079	0.025
$\langle h \rangle$	0.227	0.252	0.250	0.251	0.251
$\Delta h$	0.106	0.083	0.086	0.133	0.072
$\langle \theta_{\text{HOH}} \rangle$	114.0	113.1	113.2	112.3	113.2
$\Delta \theta_{\text{HOH}}$	9.2	7.9	8.8	12.4	5.4
Beads [Å]					
rms of O	0.049	0.048	0.046	0.020	—
rms of H	0.163	0.121	0.164	0.077	—

[1] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002). [2] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, *J. Chem. Phys.* **115**, 9149 (2001). [3] M. Shiga and M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 229 (2003), M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Chem. Phys.* in press (2004).