

## *ab initio* 経路積分法を用いた水素イオンクラスターの理論的解析

(横浜市立大学<sup>1</sup>、原研<sup>2</sup>、JST PRESTO<sup>3</sup>)

杉本昌崇<sup>1</sup>、林愛子<sup>1</sup>、石橋宏章<sup>1</sup>、志賀基之<sup>2,1</sup>、立川仁典<sup>1,3</sup>

### 【序】

$H_3^+$ をはじめとした水素数が奇数個の水素イオンクラスターは、水素だけで構成された大変シンプルな物質である。この物質は古くからその存在が知られ、質量分析によって平衡定数等が求められている<sup>1</sup>。この物質を理論的に考察することは、イオン-溶媒相互作用のメカニズムを知る上で重要であり、長年注目されてきた金属水素に関する指針も与え得る。しかし、この系を構成している水素原子は、最も質量の小さい原子であるので量子効果が大きく寄与している<sup>2,3</sup>。そのため、水素イオンクラスターのより現実に近い描像を得るためには水素原子核も量子力学的に扱わなければならない。

そこで本報告では *ab initio* 経路積分分子動力学(*ab initio* PIMD)法<sup>4</sup>を用い、水素原子核の量子効果と系に対する温度効果を考慮して、水素イオンクラスターの結合機構等の解析を行った。

### 【手法】

*ab initio* PIMD で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、さらに量子効果、温度効果に伴う原子核の揺らぎを考慮することができる。そのため、例えば化学結合の組み替えを伴うプロセス等では、非経験的に電子状態を求めることで、反応経路近傍のポテンシャル曲面を高精度で系統的に改善していくことが可能となる。経路積分法では、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。計算には、 $\Delta t=0.1\text{fs}$  で 10000steps の熱平衡状態に達した後、40000steps 分の核配置をサンプリングした。温度は 50K、ビーズ数は 32 に設定し、電子状態は MP2/6-31++G\*\*レベルで評価した。

### 【結果と考察】

Figure1 に 50K における (a)  $H_5^+$ 、(b)  $H_7^+$ 、(c)  $H_9^+$  のそれぞれの動径分布を示す。Figure1 の細線は核を古典的に、太線は核を量子的に扱ったものである。

まず、核を量子的に扱うと古典的に扱ったときに比べ、分布が広がるのが分かる。これは水素原子核の量子的な揺らぎによるものである。そのため、古典的に扱ったときには、明確に複数のピークに分かれているところが、量子的に取り扱うことによって 1 つのピークとしてしか観測されない。例えば  $H_5^+$  においては、古典的に扱うと  $R_{H_1H_2}=R_{H_1H_3}=0.925\text{\AA}$ 、 $R_{H_2H_3}=0.752\text{\AA}$ 、 $R_{H_4H_5}=0.810\text{\AA}$  の 3 本のピークとして現れるのに対し、量子的に扱うことにより、 $0.8\text{\AA}$  付近のブロードな 1 本のピークとして観測された。

また、量子的に扱うことにより、古典的な結果に比べて結合長が長くシフトしている。これはポテンシャルの非調和性に由来し、零点振動等を考慮した結果、核間距離が長くなるためである。それに付随して、 $H_7^+$  では  $3.7\text{\AA}$  付近に、 $H_9^+$  では  $4.1\text{\AA}$  付近に存在するピークのシフトは、 $H_9^+$  に比べて  $H_7^+$  の方が著しく大きくなっている。これは非調和性の大きさの違いが影響しており、 $H_9^+$  より  $H_7^+$  の方が非調和性は大きいためと考えられる。

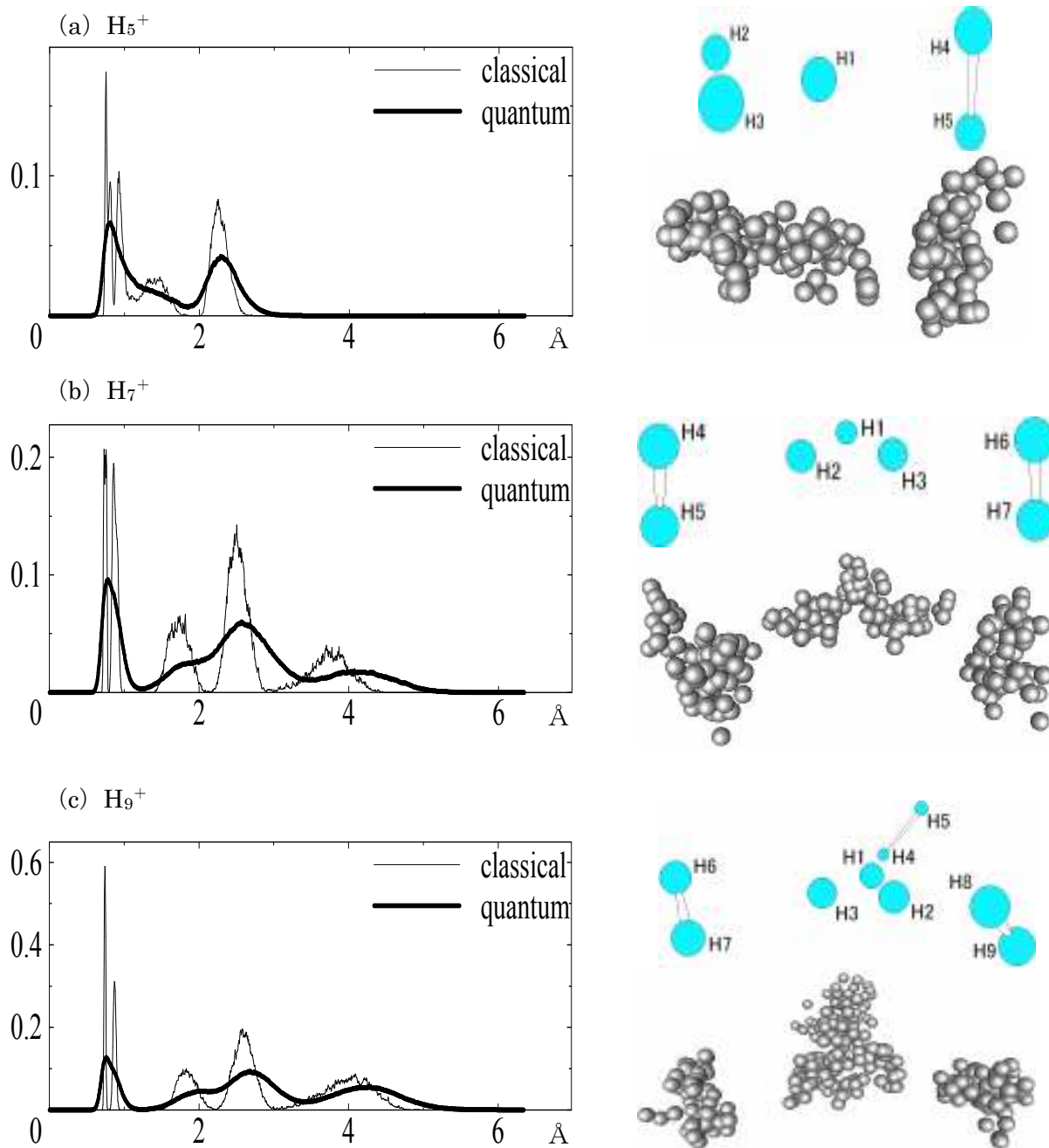


Figure 1 . Radial distributions of H-H distance and corresponding structures for ionic hydrogen clusters

このように原子核を量子的に扱うことにより古典的な扱いの時に比べ構造は大きく変化する。  
 温度変化、結合エネルギー、同位体効果の詳細は当日報告する。

<sup>1</sup> K. Hiraoka and P. Kerbarle, *J. Chem. Phys.* **62**, 2267 (1975).

<sup>2</sup> I. Stich, D. Marx, M. Parrinello, and K. Terakura, *J. Chem. Phys.* **107**, 9482 (1997).

<sup>3</sup> Y. Ohta, K. Ohta, and K. Kinugawa, *J. Chem. Phys.* **121**, 10991 (2004).

<sup>4</sup> M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11908 (2005).