

## 水分子クラスターの量子分子動力学計算

工業技術院 産業技術融合領域研究所  
クラスターサイエンスグループ  
池庄司 民夫

## 1. 序

クラスターの形成過程あるいは構造変化などは、12乗と6乗の簡単な関数である Lennard-Jones ポテンシャルを用いて、一応古典力学に基づく古典分子動力学で記述できる。例えば、中性の稀ガスクラスターについて、これまでそのマジックナンバーの形成過程をシミュレーションしてきた。<sup>1)</sup>しかし、実際には電子の量子力学計算および原子の粒子としての量子性を取り入れる必要がある。特に、金属・炭素のように金属・共有結合の場合、電子状態が重要な役割をするので、Car-Parrinello 法などのいわゆる第一原理分子動力学が有効である。しかしこの場合でも、通常は原子の動きは古典力学に従う。

ところで、水分子は最も身近な分子であり、そのバルクの構造、動的性質については古典分子動力学でかなり解析され、通常の圧力・温度範囲では実験結果とかなりよく一致する。<sup>2)</sup>しかし、クラスターになると、相互作用が単純なファンデルワールス力だけではないので、その解析の信用性には疑問が残る。さらに、水の中の水素原子についてはその粒子としての量子効果も顕著に現われる可能性もある。このように電子状態と粒子の両方について量子力学に基づく分子動力学計算が必要であり、これにより水素結合の本質、マジックナンバーなどについて解明できると期待される。

この場合、分子内の振動の量子化と似たような状況であり、粒子の交換については考慮する必要はない。また、分子間相互作用の小さなクラスターでは、基底状態だけでなく高い振動順位に上がって全体として熱平衡にあることが多い。そこで、経路積分分子動力学が使える。

## 1.1 水クラスターについて

数分子程度の水クラスターは、分光学的にも精密に測定されており、そのトンネル効果による振動ピークの分裂などが報告されている。<sup>3)</sup>しかし、それ以上大きくなると、イオン化した状態でのマススペクトルのデータが主になる。そこでの特徴的なことは、陽イオンの場合マジックナンバーとして、 $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$  が観測されることである。この構造は、水素結合できるサイトが10個あるという実験事実から、図1のように環構造の pentamer が形成する正12面体の中心に  $\text{H}_3\text{O}^+$  が存在すると言われている。<sup>4)</sup>このかご構造はバルクでは clathrate hydrate の構造単位としてX線解析でも確認されているが、真空中のクラスターとしては、確認されていない。これまでの分子動力学・分子軌道の計算結果によると中性の場合、正12面体の  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  は、安定に存在しえるが最安定構造ではなく、最安定構造はよりコンパクトにまとまって対称性は低いがより水素結合の多い構造となる。<sup>5)</sup> $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$  の場合は、0 K でも正12面体構造は非常に歪んだ構造となる。<sup>6)</sup>このように実験と計算は必ずしも一致していない。実験の場合の有力な証拠は、水素結合しえる場所

の数ということで、直接的なものではない。しかし、そうすると、なぜマジックナンバーになるのか理解できなくなる。

これまでの計算をみると、電子状態の計算では最小エネルギーへの最適化は行われているが、まだ動力学まではできていない。また、古典分子動力学の方はポテンシャルの問題点を除いても、粒子の量子性が抜けている、すなわち、水素のトンネル効果などが考慮されていない。正 1 2 面体構造がプロトンの拡散として起きている可能性もある。<sup>6)</sup>

## 1.2 計算

経路積分分子動力学を取り入れた第一原理分子動力学計算、すなわち Full Quantum 分子動力学が望まれるが、まだそこまでコンピュータの能力が達していない。水クラスターの第一原理分子動力学<sup>7)</sup> および経路積分分子動力学を別個に解いて上記可能性を解析した。

## 2. 小さな水分子クラスターの全電子混合基底法による ab-initio 分子動力学

これまで炭素クラスターの計算に開発された全電子混合基底法による ab-initio 分子動力学計算コード<sup>8)</sup> を複数種類の原子も取り扱えるように拡張したものを用いた。本方法では波動関数は、標準的な条件では 7013 個の平面波、および酸素の周りの比較的狭い領域では Slater 形式の原子軌道 (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz) で展開した。

本方法のような密度汎関数法による計算の問題点の 1 つは、分子クラスターに適用した時ファンデルワールス力を十分に表現できないことである。そこでまず、水分子 1 個については、これまでの高精度の計算結果と一致することを確認してから、2 量体についていかに最安定エネルギーの構造になるかを計算した。平面波+擬ポテンシャルによる LDA+GC の計算結果<sup>9)</sup> および分子軌道計算・実験結果と比較すると、本方法では比較的より小さな cutoff エネルギー 17 Ry でも他の計算、実験とよく一致する結果が得られた。10-77 K で 0.1 ps のシミュレーションを行った結果、OH 伸縮の振動数は、3000  $\text{cm}^{-1}$  程度であり温度に依存しなかった。実測より 400  $\text{cm}^{-1}$  程度小さいが、シミュレーション時間が短く正確な議論はできない。このようにほぼ良い結果が得られたのは、水の分子間の主な相互作用が双極子相互作用によるものだからであろう。6 量体も試みたが、計算時間の点で十分な精度の計算ができなかった。

## 3. 古典ポテンシャルによる経路積分分子動力学

経路積分分子動力学では、<sup>10)</sup> 1 個の原子をビーズがスプリングでつながったネックレスのように考えることで量子性を取り入れる。計算は、時間発展を追うように行いが、時間的なダイナミクスは意味がなくその平均量が量子統計力学にしたがった平均値を与える。

水の古典分子動力学のポテンシャルモデルとしては、OH の長さや角度が固定されている剛体モデル (TIP4P<sup>11)</sup>)、およびそれらが振動できるフレキシブルモデル (BJH<sup>12)</sup>) を用いた。クラスターの全体の形を評価するため、対角化した回転モーメントの対角化項の最大値と最小値の比を用いてその球形度とした。

中性の 1 2 面体構造では、0 K では球形度は 1 であるが、温度を上げると、球形からずれてくる。特に経路積分分子動力学で量子効果を入れると、顕著になる。L-J ポテンシャルと電荷で作った  $\text{H}_3\text{O}^+$  を 1 2 面体構造の中心に置くと、水分子の中で負になっている O

が  $H_3O^+$  に配位しようとして、形がいびつになる。この時に、経路積分で量子効果を取り入れると、図2のようにビーズの数を増やすと球形にやや近づく。これは、水素原子の広がりができて、多くのサイトと相互作用して、球形に近づいたと思われる。

#### 4. まとめ

以上、電子および粒子の量子性の面から水クラスターについて解析を始めたが、さらに精度の高い大規模計算が必要である。

水クラスターの第一原理計算は東北大金属材料研究所川添グループとの共同研究であり、彼等の開発したコードを用いて同研究所のスーパーコンピュータ HITACS-3800/380 で計算した。同教授、大野助教授、相原助手、およびコンピュータセンターのスタッフに感謝します。

#### 文献

- 1) T. Ikeshoji, B. Hafskjold, Y. Hashi, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1792 (1996); *J. Chem. Phys.* **105**, 5126 (1996).
- 2) I. Ohmine and H. Tanaka, *Chem. Rev.*, **93**, 2545 (1993).
- 3) K. Liu, J. D. Cruzan, and R.J. Saykally, *Science*, **271**, 929 (1996).
- 4) S. Wei, Z. Shi, A.W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.*, **94**, 3268 (1991).
- 5) D.J. Wales and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, **98**, 7245 (1993).
- 6) K. Laasonen and M. Klein, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10079 (1994).
- 7) T. Ikeshoji, T. Aihara, K. Ohno, Y. Kawazoe, *Sci. Rep. RITU*, **A41**, 175 (1996).
- 8) K. Ohno, Y. Maruyama, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **53**, 4078 (1996).
- 9) K. Laasonen, M. Parrinello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 208 (1993).
- 10) M.P. Allen and D.J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Oxford (1987).
- 11) W.L. Jorgensen, J. Chandraschlar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983).
- 12) P. Bopp, G. Jancsó, K.H. Heinzinger, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 129 (1983).

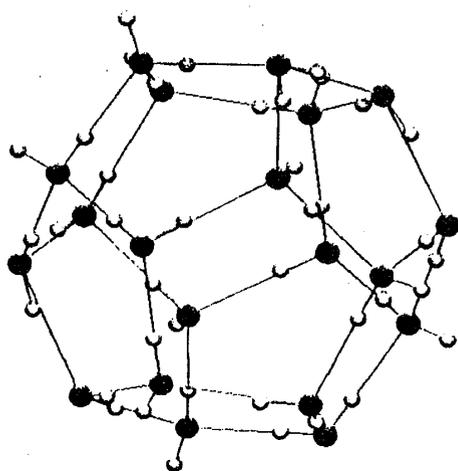


図1 水20量体の正12面体構造

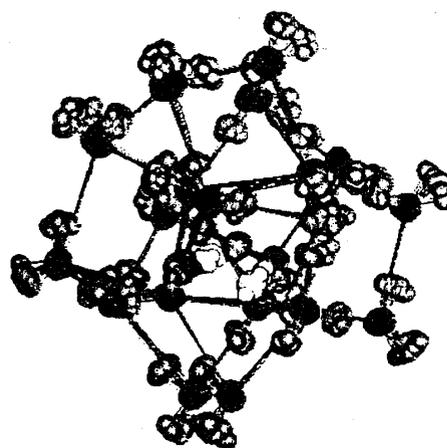


図2 原子を32個のビーズに分けた場合  $(H_2O)_{21}H^+$  の経路積分分子動力学の結果