

核量子性が顕在化する水素凝縮相の量子分子動力学法を用いた探索 —液体水素・固体水素・過冷却水素—

Searching Liquid, Solid and Supercooled Hydrogen Molecules with Strong Nuclear Quantumness by Quantum Molecular Dynamics Simulation Method

金賢得^{1,2}

¹京都大学大学院理学研究科, ²科学技術振興機構さきがけ

Kim Hyeon-Deuk^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Kyoto University,
² Japan Science and Technology Agency, PRESTO

We have developed a quantum molecular dynamics simulation method which can widely search hydrogen systems from an isolated hydrogen molecule to condensed hydrogen liquid, solid and supercooled liquid of strong nuclear quantumness such as zero-point energy and nuclear delocalization. We will report our recent results on various condensed phases of hydrogen molecules including unexplored low-temperature supercooled phases, suggesting new insights and guiding data useful for future experiments.

1. はじめに

原子番号 1 の水素から成る水素分子は、最も“シンプル”な分子性液体・分子性固体にもかかわらずその強い核量子性により摩訶不思議な挙動を示す。実際、約 1 K 以下の極低温で起こると期待される水素超流動[1,2]や、最近でも新たな相 (Phase IV) が発見された超高压固体水素[3]など、まだ達成できていない未知の凝縮相が存在する。

水素の核量子性は、低温液体水素におけるブロードな動径分布関数や速い拡散などの輸送係数に決定的な影響を与え、固体まで含めた相図全体を大きく変化させる[4,5]。実際、これまで Centroid 分子動力学法や Ring-Polymer 分子動力学法など経路積分に基づく半量子分子動力学法で、水素核のゼロ点振動や非局在化といった水素核の量子性を取り入れながら液体水素の非自明な物性を再現する試みが続けられてきた[6,7]。著者も、水の代表的モデルポテンシャル Flexible SPC をベースにして水分子内の各水素核を質点ではなくガウス型波束として導入し、その運動方程式を導出することで、核量子効果を取り入れた水の半量子分子動力学法を開発した[8,9,10]。これは核波束の実時間半量子分子動力学法を分子凝縮相で実現した初めての例である (図 1 参照)。

しかし上記すべての半量子分子動力学法において、フェルミオンである電子は動力的扱いの対象外となっていた。実際、分子凝縮系において核だけでなく電子まで量子動的に扱う試みはこれまで成功していない。例えば、

Centroid 分子動力学法や Ring-Polymer 分子動力学法では、液体水素を記述するため球対称な Silvera-Goldman モデルポテンシャルをベースに、その上に

古典的核=質点

量子的核=核波束

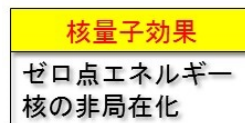
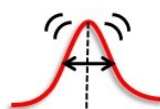


図 1 : 水素核を質点ではなく核波束として扱うことで、核の量子効果 (=核のゼロ点振動と非局在化) を取り入れることができる。

核量子性を経路積分法によって導入している[6,7]. 一方で、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学法に、同じく経路積分法によって水素核量子性を導入する方法では、長距離分散力を取りいれることができないという密度汎関数法の欠点[11]から、分子間距離の短い超高压固体水素系に適用が限られている[5].

2. 手法の特徴

著者は最近、核だけでなく電子も同時にガウス波束化する事で、より普遍性の高い量子分子動力学法と呼べる手法を開発した[12,13]. そのために、水素分子の二量体について、その分子間・分子内相互作用ポテンシャルの期待値を核と電子のガウス波束群からなる波動関数によって直接陽に導出した. 本手法では、スピン自由度を含めてフェルミオンとして電子波束を扱うことでパウリの排他エネルギーを取り入れており、これによってモデルポテンシャルや経験的パラメータの事前導入が一切不要となった. 分子間相互作用ポテンシャルの期待値は、Lennard-Jones ポテンシャルに特徴的な長距離分散力をしっかりと表現できており、飽和蒸気圧下のノーマルな液体や固体をはじめ、クラスターから高压固体、そして過冷却液体に至るまで幅広い水素分子凝縮相への適用が可能となった.

上記以外にも本手法は次のような特徴を持つ.

- ①平衡状態下のアンサンブル平均だけではなく、水素核一つ一つの微視的ダイナミクスが実時間で追える (図2左参照).
- ②分子内自由度を持った非球形の水素分子を扱っており、分子配向・分子 libration・分子振動を様々な凝縮相で記述できる.
- ③核量子効果が非摂動的に取り入れられており、強い核量子性に対応できる.
- ④各水素核の時間発展が運動方程式の形で書かれているため、経路積分法や他の第一原理的諸手法に比べ計算コストが格段に抑えられ、かつ従来の古典的分子動力学法の計算テクニックの多くを適用できる.
- ⑤温度差のある系や流動のある系などの非平衡系と、それらの平衡状態への緩和過程にも適用できる.

3. 液体水素

開発した量子分子動力学法の妥当性を確認するため、飽和蒸気圧下の異なる温度において液体水素の基礎物性解析を行った[12,14]. 得られた動径分布関数は、正確とされる経路積分モンテカルロ法の結果と、ピーク位置・高さ・幅のすべてにおいて遜色ない. 分子間配向も含めた二次元動径分布関数は、低温液体水素において $\theta=90^\circ$ を中心とした $3.8 \text{ \AA}$ 付近のメインピークと、より sharp な shoulder を同時に有することを示し、T型の最近接溶媒和構造を実証した (図2右参照). システ

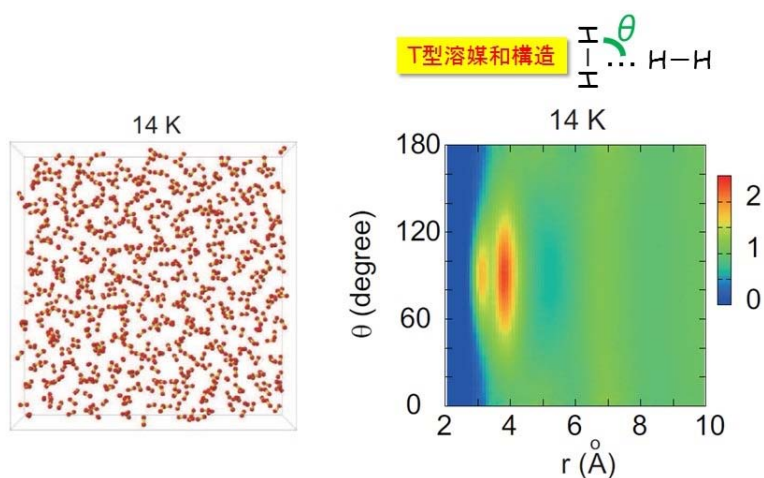


図2: (左) 14 K の液体水素実時間ダイナミクスのスナップショット. 実時間ムービーは参考文献[12]で公開中. (右) 分子間配向と動径の2次元分布関数.

ムサイズを無限大に外挿して得た拡散係数は 14 K で $0.345 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, 25 K で $1.65 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ となり, 経験的パラメータを導入することなく, 「1.8 倍程度の温度増加で 5 倍近くも拡散係数が増幅する」という特異な温度依存性まで含めて実験値をよく再現した. さらに, 液体水素中の分子内自由度の動的挙動に注目しつつ解析を行ない, 下記の分子性液体としての描像を明らかにした[14].

①平均 H-H 結合長は実験と比べて 1%以内の誤差となり, 温度低下に伴い系の凝縮度が増すにつれて伸長するという実験と同じ傾向が見て取れる. すなわち, 最近接溶媒和構造の T 字型配位 (図 3 左上参照) によって, 凝縮性が増すほど水素核波束が近接配位両端の水素分子中心にある電子波束に引っ張られ, H-H 結合長が伸長する. この H-H 結合長変化は拡散係数の異常な温度依存性にも影響する重要な性質である. 一方で, H-H 結合は伸長にしたがって弱化し H-H 振動数は red shift する (図 3 左下参照) [15]. H-H 振動スペクトルは 14 K では Gauss 関数で fit される一方, 25 K では Lorentz 関数でのみ fit され, スペクトル強度も 8 倍近く増大する. この結果は 25 K では速い振動緩和で motional narrowing が発生していることを示唆している. なお, 得られた H-H 振動数は実験値と 1 割ほどのずれがある. これは電子波束をガウス型関数で表現したことの限界性と考えられる.

②分子内・分子間配向自由度の時間相関関数は短時間・長時間の二つの減衰定数を持ち, その温度依存性から前者は第一溶媒和殻内の運動論的なダイナミクス, 後者は溶媒和殻の破壊を伴った拡散的なダイナミクスを反映していると思われる (図 3 右参照). また, 対応するパワースペクトル中には配向自由度の振動運動である libration を起源とするピークがあり, 低温でより T 型溶媒和構造が強固になり, libration ポテンシャルが sharp になるため blue shift を示す.

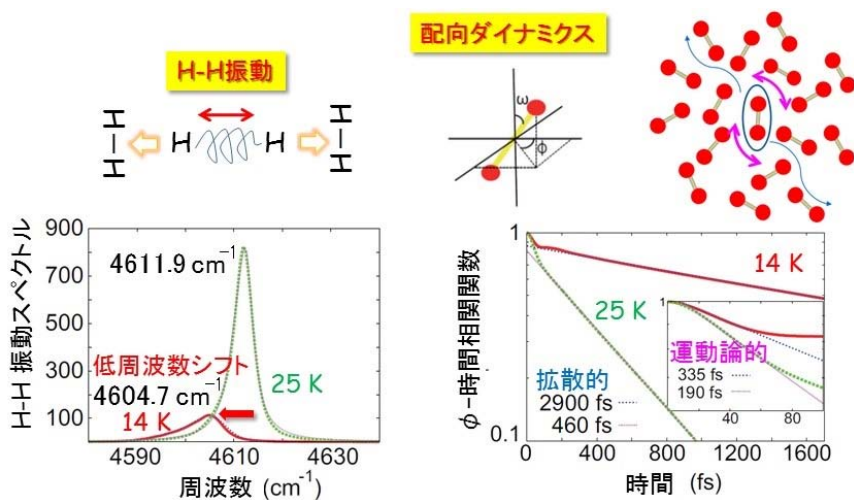


図 3: (左) T 型溶媒和構造と H-H 結合の伸長メカニズム. 低温における伸長の結果, H-H 周波数は red shift する.

(右) 分子内配向の時間相関関数. 長短二つの時定数でフィットでき, 短い時定数の比はシンプルな温度比に近く, 長い時定数の比は拡散係数比に近い.

4. 固体水素

その後, 飽和蒸気圧曲線に沿ったさらなる低温領域を探索することで安定的な六方最密構造を持つ固体水素を相転移温度 (13.8 K) 以下で実現し, 温度に依存しない安定的な格子フォノンモード (図 4 右上) を得た[16]. 得られた低周波数フォノンの周波数は, 飽和蒸気圧下の固体水素の E_{2g} フォノンモードの実験値 40 cm^{-1} 弱に非常に近い. 圧力次第でオーダーが二桁も変化するくらい分子間相互作用に極めて敏感な格子フォノンモードを飽和蒸気圧下で再現できたことには価値がある[17].

さらに, ノーマルな固体水素内では水素分子が zigzag 近接配向していること, そして結晶格子方向に依存した異方的なフォノンモードが出現するなど, 分子性固体としての特性の提唱を行った. 特に, 分子内自由度を持った非球形の水素分子を扱えるという利点を活かし, 固体水素内の H-H 振動と固相 libration の動的解析を行った. その結果, 固-液相転移点での不連続構造変化を反映して, 13 K → 14 K

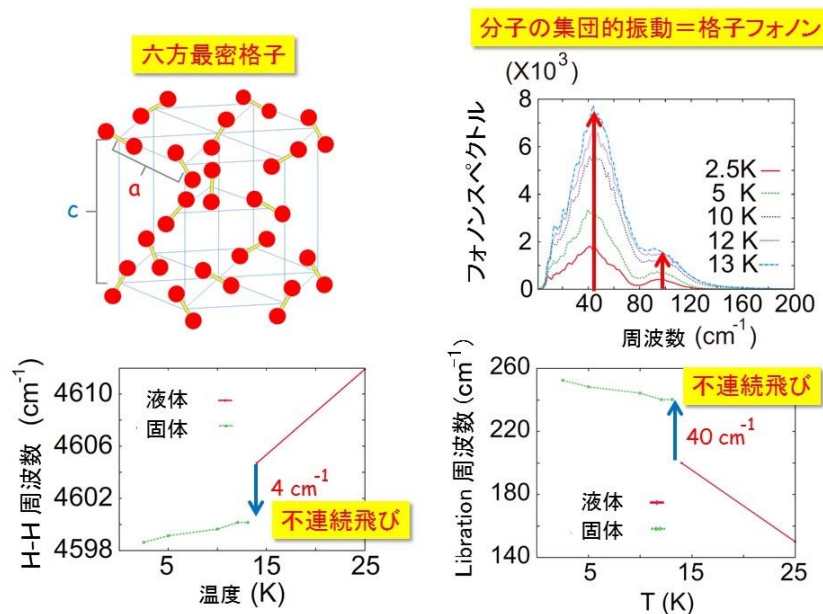


図4：(左上) 飽和蒸気圧下の固体水素が持つ六方最密構造。(右上) 水素分子の重心位置のフーリエ変換から計算されたフォノンスペクトル。(左下) H-H 周波数の温度変化。固-液相転移による近接構造変化によって不連続飛びが発生する。(右下) libration 周波数の温度変化。H-H 振動よりも敏感で、大きな飛びが見られる。

で H-H 振動数や固相 libration 周波数に不連続な飛びが発生するという結果を得た(図4下参照)。4000 cm^{-1} のオーダーを持つ H-H 振動数の、相転移による数 cm^{-1} オーダーの飛びは実験[15]においても観測されており、本手法の計算精度に対する強いサポートとなった。なお、最近接構造の変化を敏感に反映して libration 周波数は相転移点前後でより大きな不連続飛びを示す。

5. 過冷却水素

水素は凝固点が 13.8 K と比較的高く、また効率的な固化が起こるため、マイクロジェット冷却を用いてもいまだに安定的な極低温過冷却水素を達成できていない[18]。この未知の水素凝縮相を計算科学的に実現し、その特性を提示することは、将来の過冷却水素・および超流動水素達成へ向けての大きな一歩となる[19]。

図5は本手法により実現した過冷却水素の基礎物性である。同じ温度の固体より低密度にもかかわらず、過冷却水素の動径分布関数の第一ピークはより近接に出現する(図5左)。これは過冷却水素の最近接構造が T 型で、zigzag 型の固体水素よりも強い引力によって引きつけられるためと考えられる。しかしもちろん、固体水素の動径分布関数は、過冷却水素のそれよりも長距離周期的で第一ピーク積分もより大きい。極低温における平均二乗変位(図5右)は、長時間にわたる準安定 (plateau) 状態とクラスター変形を反映した遅い緩和部

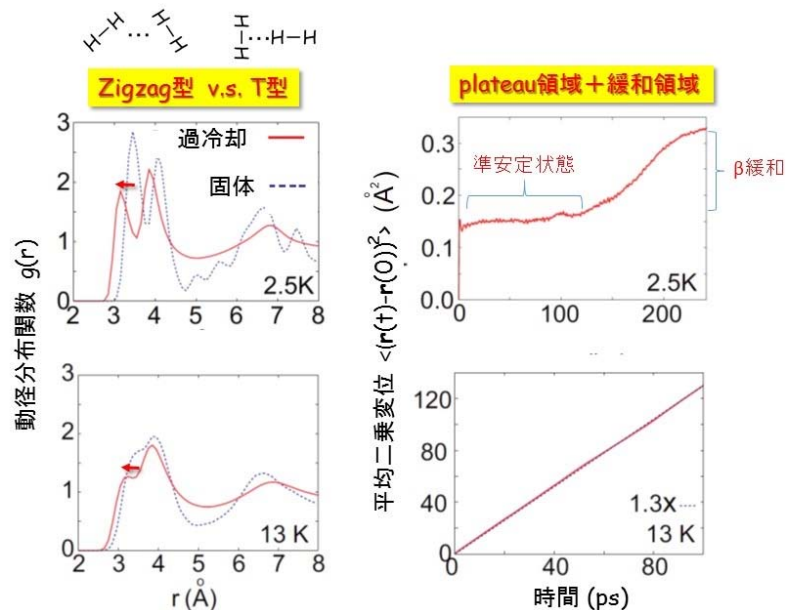


図5：過冷却水素の動径分布関数(左)と平均二乗変位(右)。同じ温度の固体水素や、より高温のノーマルな液体水素とは定性的に異なる振る舞いを見せる。

よりも強い引力によって引きつけられるためと考えられる。しかしもちろん、固体水素の動径分布関数は、過冷却水素のそれよりも長距離周期的で第一ピーク積分もより大きい。極低温における平均二乗変位(図5右)は、長時間にわたる準安定 (plateau) 状態とクラスター変形を反映した遅い緩和部

分（いわゆる β 緩和）を示す一方で、温度が融点に近づくと二領域の区別が急激に消失し、液体水素の場合の直線的な振る舞いに近づいていく。

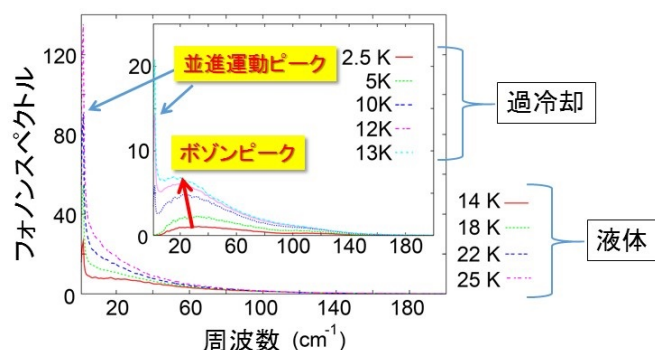


図 6：過冷却水素のみに発現するボゾンピーク。高温のノーマルな液体水素ではほぼ目立たなくなる。（固体水素では温度依存しない安定的な格子フォノンピークのみが発生する。）

内の部分的に崩壊したフォノンによって引き起こされていると結論づけた。さらに 5 cm^{-1} 程度の低周波数に、10 K 以上でのみ並進運動を反映したピークが出現し、同じ過冷却水素でも 10 K 以下では並進運動がほぼ凍結された異なるダイナミクスが存在することが示唆された。

最後に、水素核の量子性が過冷却水素において顕在化することを紹介する。図 7 において分布関数 A は水素核の波束幅の分布を、分布関数 B は水素分子の H-H 結合長の分布である。H-H 結合長分布は、温度低下とともに熱揺動の減少によって sharp になるという、ごく自然な振る舞いを示す。通常ならば H-H 結合長と水素核波束は単純連動しており、水素核の波束幅分布も同様の傾向を示すはずである。しかし、水素核の波束幅分布は 10 K 以下の極低温において異常な振る舞いを示した。例えば、5 K の分布は 10 K の分布よりも broad になり、単純に熱揺動を反映しない。この核波束の異常な振る舞いは、水素核波束幅分布のピーク高さと H-H 結合長分布のピーク高さを求めることで説明できる（図 7 下参照）。10 K 程度までは、この比は固体・液体問わずほぼ一定であり、H-H 結合長と水素核波束幅が単純に連動していることが分かる。ところが、10 K よりも低温領域になるとこの単純連動は崩れ、ピーク比は大きく増大する。この比の増大は、水素核の異常な局在化・非局在化を意味し、すなわち水素核量子性の顕在化を示している。この事実は、図 6 で見たように 10 K 以下では並進運動が凍結し、水素分子の身動きが取れなくなることに起因する。すなわち、過冷却水素の不均一な構造の中でトラップされた水素分子内の水素核が周囲の水素分子からより強い引力や斥力を受け、異常な局在化・非局在化を引き起こしたと捉えることができる。温度が下がるほどより強調されていくこの異常な振る舞いは、最終的に約 1 K 以下で起こるとされる水素超流動[1,2]につながる前兆現象であると解釈できる。

上記以外にも、図 3 右で示したような配向時間相関関数の減衰時定数の温度依存性が、図 3 のノーマルな液体の場合から過冷却液体の領域に入ると明確に変化（ $\exp(-T/6)$ から $\exp(-T/3)$ へ変化）するため両者を区別し得、その変化は凝固点以下における拡散メカニズムの質的变化（cage 脱出からメゾクラスター変形への変化）によって説明しうることを提案している[19 の Figure 3]。

以上報告してきた過冷却水素特有の性質は、準安定水素凝縮相の実験的モニタリングを先導する先駆的知見となるであろう。

固体で温度依存しない格子フォノンモードを得た時と同じ物理量を過冷却水素の場合で計算してみると、ガラス状態に普遍的にみられるボゾンピーク（図 6）が発現した。このボゾンピークは温度上昇とともに red shift しつつ弱化し、最終的に融点を越えるほとんど目立たなくなる。これがメゾスケールクラスターの弱化に伴う現象であると libration ダイナミクスから同定し[19 の Figure 3]、低温になるにつれて固体水素の格子フォノン周波数に漸近していく事実と合わせて、このボゾンピークが格子クラスター

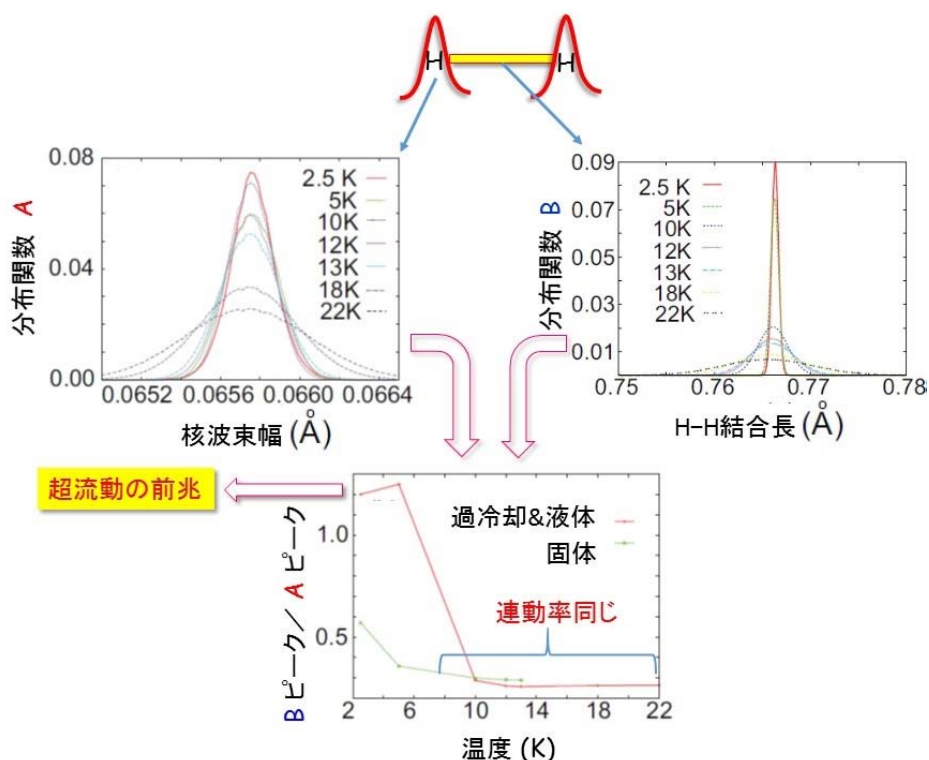


図7: 極低温の過冷却水素において顕在化する水素核の量子性. 超流動化への前兆現象と解釈できる.

6. 今後の展望

以上のように著者は、孤立分子から凝縮相まで、モデルポテンシャルや経験的パラメータを導入することなく、核と電子を同時に動力学的に取り扱うことのできる量子分子動力学法を開発してきた。今後も手法の強みを活かしつつ、界面・相転移ダイナミクス（気-液、固-液）、クラスター生成・消滅ダイナミクス、非平衡（熱伝導・分子流動・拡散浸透）系、 $\text{H}_2\text{-D}_2$ や $\text{H}_2\text{-He}$ の量子混合溶液系の溶媒和ダイナミクスを達成・解析し、強い核量子性を示す分子凝縮系の未踏領域開拓と統一的理解を目指していく。

参考文献

- [1] O. N. Osychenko et al., Phys. Rev. B **85**, 224513 (2012).
- [2] H. Li et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 133401 (2010).
- [3] J. M. McMahon et al., Rev. Mod. Phys. **84**, 1607 (2012).
- [4] G. Geneste et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 155303 (2012).
- [5] H. Kitamura et al. Nature **404**, 259 (2000).
- [6] Y. Yonetani and K. Kinugawa, J. Chem. Phys. **120**, 10624 (2004).
- [7] T. F. Miller and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **122**, 184503 (2005).
- [8] K. Hyeon-Deuk, K. Ando, J. Chem. Phys. **132**, 164507 (2010).
- [9] K. Hyeon-Deuk, K. Ando, J. Chem. Phys. **131**, 064501 (2009).
- [10] K. Hyeon-Deuk, J. Mol. Liq. **200**, 16 (2014).
- [11] K. Lee et al. Phys. Rev. B **82**, 081101 (2010).
- [12] K. Hyeon-Deuk, K. Ando, J. Chem. Phys. (Communication) **140**, 171101 (2014).
- [13] K. Hyeon-Deuk, K. Ando, Chem. Phys. Lett. **532**, 124 (2012).
- [14] K. Hyeon-Deuk, K. Ando, Phys. Rev. B **90**, 165132 (2014).

- [15] R. Sliter and A. F. Vilesov, J. Chem. Phys. **131**, 074502 (2009).
[16] K. Hyeon-Deuk, K. Ando, J. Chem. Phys. (Communication) **143**, 171102 (2015).
[17] H. Mao and R. J. Hemley, Rev. Mod. Phys. **66**, 671 (1994).
[18] M. Kuhnel et al., Phys. Rev. B **89**, 180201(R) (2014).
[19] K. Hyeon-Deuk, K. Ando, Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication) **18**, 2314 (2016).

著者略歴



金 賢得 (Kim Hyeon-Deuk)
京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教
2004年 京都大学大学院人間・環境学研究科 博士 (人間・環境学)
2004年 京都大学大学院理学研究科化学専攻 助手
2008年-2009年 ワシントン大学 客員研究員
2009年-2010年 スタンフォード大学 客員研究員
2007年 京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教 (現職)
2013年 JSTさきがけ研究者 (現職, 兼任)