

プロトン移動反応の第一原理分子動力学

東工大・総合理工 三浦 伸一

1 序章

水素結合は二つの分子をゆるやかに結合する静電相互作用に由来する相互作用である。この水素結合には三つの重要な性質がある。一つ目はその配向依存性である。水素結合はこの結合に関与する核が $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ のように直線上に並んだときに安定である。そのために水素結合系は幾何的に明確な分子構造を持つという特徴がある。二つ目はその結合エネルギーである。これは数 Kcal/mol 程度と通常の化学結合に比べて非常に小さい。しかし室温での熱ゆらぎは $k_B T \sim 0.6 [\text{Kcal/mol}]$ 程度なので水素結合系の構造は常温においても安定である。さらに熱ゆらぎの数倍程度のオーダーのエネルギーがあれば構造を変換することもできる。このような柔軟性が水素結合系の振る舞いを多様なものにしている。分子間で水素結合することにより二重らせん構造をとる DNA はその特徴的な例であろう。三つ目の性質はこの結合を介するプロトン移動である。つまり $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O} \rightarrow \text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ の様式の核の移動である。このプロセスは物理化学的な系のみならず生物学的なシステムにも普遍的にみられる極めて重要な過程である。本稿ではプロトン移動を計算機実験の方法を用いて議論する。

プロトン移動の計算機実験を行う際にまず問題となるのは、このプロセスが結合の切断と生成を伴うということである。反応の進行とともに系の電子の再配置がおきるために、核間の相互作用を単純な関数系で記述することが難しい。この問題の解決方法としてはシミュレーションを電子状態をあらわに解きながら行うというものであろう。これを第一原理分子動力学 (first-principles molecular dynamics もしくは *ab initio* molecular dynamics) という。特に電子状態を動的に解きながら核の運動を生成する方法を Car-Parrinello の分子動力学 [1, 2, 3, 4] という。この方法はアモルファスや液体金属など種々の系に適用され大きな成功を収めてきた [4]。さらに Laasonen ら [5] の水の *ab initio* MD が行われて以来、水溶液中での化学反応のシミュレーションも現実的な問題となってきた。この方法論を水溶液中での化学的な過程へ適用した最初の例として Tuckerman ら [6] の水溶液中でのプロトン移動のシミュレーションがあげられる。この結果から $(\text{H}_3\text{O})^+$ や OH^- の水和構造およびプロトン移動の動力学に関する微視的な理解が進んだ。

これまでは核はすべて古典的に取り扱われてきた。しかしプロトンはその軽さゆえに常温でも量子ゆらぎの効果は小さくない。核を量子化して取り扱う方法として Feynman の経

路積分法によるものがある [7, 8]。これは経路積分法により量子化された核は古典的な環状高分子と形式的に等しいという事実に基づく。これを classical isomorphism と言う [9]。この原理を用いて溶液系の量子シミュレーションや液体論が進歩してきた [9, 11]。最近この classical isomorphism と Car-Parrinello の着想を統合した新しいシミュレーションの方法が開発された [12, 13]。電子状態は Car-Parrinello の方法で解きながら核は経路積分法で量子化するという計算アルゴリズムである。これを第一原理経路積分分子動力学 (*ab initio* path-integral molecular dynamics) と呼ぶ。本稿ではまずこの第一原理経路積分分子動力学のアイデアを比較的詳しく説明する。そして分子間で起こるプロトン移動反応にこの方法論を適用した例について議論する。

2 方法論

2.1 Car-Parrinello の分子動力学

原子核の運動を電子の自由度をあらわに考慮して求める方法を考える。核は電子に比べて非常に重い（一千～十万倍）ので第0近似として核は電子から見て静止しているとしてよい（断熱近似） [14]。この固定された核に対して電子状態を解く。それによって得られたエネルギー固有値が断熱ポテンシャルである。核はその座標の関数として求められた断熱ポテンシャル面上を運動する。第一原理分子動力学を行う際の重要な点はこのポテンシャル面をいかにして効率よく求めるかにある。以下では電子状態は密度汎関数理論により求めることにする¹ [17, 18]。系は N_I 個の核からなりその座標を $\{\mathbf{R}_I\}$ と表す。また電子波動関数（慣例に従い以下では軌道と呼ぶ）の組を $\{\phi_i\}$ と書くことにする。密度汎関数理論より、与えられた核配置に対する電子基底状態のエネルギーは Kohn-Sham エネルギー汎関数 $E[\{\phi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$ を $\{\phi_i\}$ に関して最小化することにより求めることができる。

$$\begin{aligned}
 E_0(\{\mathbf{R}_I\}) &= \min_{\{\phi_i\}} E[\{\phi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] \\
 &= \min_{\{\phi_i\}} \sum_i f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
 &\quad + E_{xc}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\}) n(\mathbf{r}) \\
 &\quad + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

$$\tag{2}$$

ここで $E_{xc}[n]$ は交換-相関汎関数である。この汎関数の形が密度汎関数理論の正確さを決めることになる。 $n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ は電子密度、 f_i は軌道 ϕ_i の占有数を表わす。 $V_{ext}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\})$ は電子の感じる外場である。この基底状態のエネルギーは通常 Kohn-Sham 方程式を繰り返

¹Car-Parrinello の方法自体はどの電子状態理論でも構成可能である。さらに方法のアイデアは原理的にはすべての最適化問題を解くために用いることができる。たとえば液体の積分方程式理論 [15, 16] にも適用可能である。これは大規模計算に有効かもしれない。

しの方法 [19] をもちいて解くことにより得る。Car-Parrinello の方法の独特な点はこの最適化を運動方程式を用いて行うところにある。これを動的 simulated annealing という [1]。以下この方法について説明する。まず電子の軌道 ϕ_i を仮想的な力学変数にとり、軌道と原子核からなる拡張系を考える。この系の動力学を記述するラグランジアンを以下のように定義する。

$$\mathcal{L} = \mu \sum_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\{\phi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3)$$

ここで μ は軌道の仮想的な質量、 Λ_{ij} は軌道の規格直交性を満たすための未定乗数である。また時間微分を表わすドットは以下の運動方程式から生成される時間に関するものであり、一般には物理的な意味を持たないことに注意しておこう。このラグランジアンから導かれる Euler 方程式は、

$$\mu \ddot{\phi}_i = -\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j \quad (4)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (5)$$

となる。式 (4) の右辺の二項目は軌道の仮想的な運動を生成する“力”を意味し、二項目は軌道の規格直交性からくる拘束条件を満たすための拘束力を表わす。この運動方程式の意味について考えてみよう。核の位置は固定しておき、軌道の組を変数とする空間を考える。この空間の中の拘束条件を満たす超平面上の任意の点から出発することにする。この初期条件のもとで運動方程式 (4) の時間を進めていくと、軌道は (仮想的な) 運動エネルギーを得てエネルギーの低いほうへと落ちていく。系をゆっくりと冷やしながら運動方程式を解いていくと最終的に $\dot{\phi}_i = 0$ の停留点に落ち着くことになる。この点では運動方程式は Kohn-Sham 方程式になり (ユニタリ変換に関する任意性は残る)、未定乗数はエネルギー固有値をあたえる。つまり繰り返しの方法を用いずに断熱ポテンシャル面上にたどりついたことになる。これが Car-Parrinello の方法の一つ目の重要な点である。次にこのポテンシャル面上での核の運動を得る方法を考えよう。すでに電子状態は解けているので核間に働く力は Hellmann-Feynman の定理より求められる。最も単純な方法はこの力を用いて核の運動方程式 (5) を微小時間 δt だけ進め、その点でふたたび電子状態の最適化をおこなうというものである。Car-Parrinello の方法では核と軌道を上記の運動方程式の組に基づき同時に動かす。時刻 $t=0$ での核の配置に対しては電子状態は解けているものとし、軌道の仮想質量は小さな値にとっておく。この条件のもとで運動方程式の組を δt だけ進めると軌道からなる部分系はこのステップでの核の配置に対する最適解の方に進むことが期待される。つまりこのステップでは自動的に Kohn-Sham 方程式が解けていることになる。よってこれを繰り返していけば (つまり運動方程式の組を解いていけば) 核は各時刻で“近似的な”断熱ポテンシャルを感じて運動していることになる。この方法では断熱ポテンシャル面からの誤差は軌道部分系の温度で特徴づけられる。つまりこの温度を低く押さえておけば真の断熱ポテンシャルからの誤差は十分小さくしておくことができる。上記の運動方程式の時間発展はこの場合にのみ物理的な意味を持つ。軌道部分系の温度が高くなりすぎる

と断熱ポテンシャル面から離れていってしまったことを意味し核の時間発展は物理的な意味を失う。

2.2 核の量子化

前節では核は古典的に扱ったがここではそれを量子化する方法を考える[12, 13]。系は N_I 個の原子核と N_e 個の電子からなるとし、各々の座標を $R = \{R_1, R_2, \dots, R_{N_I}\}$ と $r = \{r_1, r_2, \dots, r_{N_e}\}$ と略記することにする。この系の分配関数を経路積分法をもちいて表わすと (原子単位系)、

$$Z = \int \mathcal{D}R \int \mathcal{D}r \exp \left[- \int_0^\beta d\tau (T(\dot{R}) + V(R) + T(\dot{r}) + V(r) + V(R, r)) \right] \quad (6)$$

となる。ここで β は温度の逆数で定義される量であり、記号 $\mathcal{D}$ は汎関数積分を表わす。また運動エネルギーとポテンシャルエネルギーをそれぞれ T と V と書くことにする。 τ は虚時間を、ドットはその虚時間に関する微分を意味する。この虚時間は β に関する量であり、実時間とは直接の関係はない[7, 8]。この分配関数を電子の自由度に関して先に汎関数積分することにより以下のように変形する。

$$Z = \int \mathcal{D}R \exp \left[- \int_0^\beta d\tau (T(\dot{R}) + V(R)) \right] Z[R] \quad (7)$$

$$Z[R] = \int \mathcal{D}r \exp \left[- \int_0^\beta d\tau (T(\dot{r}) + V(r) + V(r, R)) \right] \quad (8)$$

ここで $Z[R]$ は (虚時間) 影響汎関数と呼ばれるものである[7, 10]。今の場合は核の経路に関する汎関数となっている。ここで核はボルツマン統計に従うとすると²各々の核は古典的な環状高分子に形式的に等しいので (後で示す)、影響汎関数はこの環状高分子の組の配位に関する汎関数になっていると言ってもよい。ここで断熱近似のもとでのこの影響汎関数の表現を導くことにする。まず影響汎関数を次のように書き直す。電子系のハミルトニアンを $H(r) + V(r, R)$ とすると、

$$\begin{aligned} Z[R] &= \text{Tr} \exp[-\beta(H(r) + V(r, R))] \\ &= \sum_{n_1} \langle n(R^{(1)}) | \exp\{-\beta(H(r) + V(r, R))\} | n(R^{(1)}) \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

となる。ここで $|n(R^{(1)})\rangle$ は $\tau = 1$ での核の配置に対する電子の固有状態である。ここで指数の部分を $\exp\{-\beta(H(r) + V(r, R))\} = [\exp\{-\frac{\beta}{P}(H(r) + V(r, R))\}]^P$ と分割する。虚時間 $\tau = s$ ($s = 1, \dots, P$) の核配置に対する電子固有状態を $|n(R^{(s)})\rangle$ とし、その固有状態が構成する完全系をすべての分割点に挿入すると、

$$Z[R] = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_P} \langle n(R^{(1)}) | \exp(-\frac{\beta}{P}(H(r) + V(r, R^{(2)}))) | n(R^{(2)}) \rangle$$

²これは核の密度行列を Hartree 積で近似したことに対応する。

$$\begin{aligned} & \times \langle n(R^{(2)}) | \exp(-\frac{\beta}{P}(H(r) + V(r, R^{(3)}))) | n(R^{(3)}) \rangle \\ & \cdots \times \langle n(R^{(P)}) | \exp(-\frac{\beta}{P}(H(r) + V(r, R^{(1)}))) | n(R^{(1)}) \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

となる。この表式からわかるように各虚時間においてすべての電子状態についての和をとっているので一般には $Z[R]$ は極めて複雑な形をしている。ここで断熱近似を仮定すると、すべての虚時間において系は同じ電子状態にいたので影響汎関数は以下のように簡単化される。ここで $\langle n(R^{(k)}) | n(R^{(k+1)}) \rangle \approx 1$ とし、系は基底状態にあるとすると $P \rightarrow \infty$ の極限において、

$$Z[R] \approx \exp \left[- \int_0^\beta d\tau E_0(R) \right] \quad (11)$$

となる。ここで関係式 $(H(r) + V(r, R^{(s)})) | n(R^{(s)}) \rangle = E_n(R^{(s)}) | n(R^{(s)}) \rangle$ を用いた。この表現を (7) 式の分配関数のなかに代入するとよく知られた次の表現を得る [11]。

$$Z = \int \mathcal{D}R \exp \left[- \int_0^\beta d\tau (T(\dot{R}) + V(R) + E_0(R)) \right] \quad (12)$$

シミュレーションでは有限の P の値を用いるので離散化した表現も与えておく。

$$\begin{aligned} Z = & \lim_{P \rightarrow \infty} \prod_{s=1}^P \prod_{I=1}^{N_I} \left[\left(\frac{M_I P}{2\pi\beta} \right)^{3/2} \int d\mathbf{R}_I^{(s)} \right] \\ & \times \exp \left[-\beta \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_{I=1}^{N_I} \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\mathbf{R}_I^{(s)} - \mathbf{R}_I^{(s+1)})^2 + \frac{1}{P} E_0(\{\mathbf{R}_I\}^{(s)}) \right\} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

ここで $\omega_P^2 = \frac{P}{\beta^2}$ である。上付き文字の (s) は s 番目の虚時間分割点を表わし、 $\mathbf{R}_I^{(s)}$ はこの虚時間での核の座標を表わす。さらに核の座標は虚時間に関して $\mathbf{R}_I^{(P+1)} = \mathbf{R}_I^{(1)}$ という境界条件を持っている。この分配関数を模式的に表わしたのが図 1 である。これは 3 つの核からなり $P = 5$ の離散化をした系に関して図示してある。横軸が虚時間であり縦軸が核の座標である。このような表わし方を世界線表示という。白丸は各虚時間での核をあらわしてゐる。以下これをビーズと呼ぶことにする。ビーズをつなぐ線が運動エネルギーに由来するバネをあらわす。これは式 (13) の指数関数の中の一項目に対応する。二項目は断熱ポテンシャルを表わしており、この近似では各虚時間での核配置に対して独立に決まる。つまり断熱近似のもとでは電子状態は局所的に (他の虚時間の核の配置とは無関係に) 決まるので³、同じ時間の核同士しか直接相互作用をしない。またこの高分子は境界条件より $s = 5$ のビーズは $s = 1$ のビーズとバネでつながっている。つまり量子化された 3 つの核は 5 つのビーズからなる 3 つの古典的な環状高分子と等しい。シミュレーションではこの高分子の配位積分をサンプルすれば良いことになる。ここでは分子動力学法を用いてこのサンプリングを

³ $\langle n(R^{(k)}) | n(R^{(k+1)}) \rangle$ の高次の項を取り入れると虚時間の各点の間に相関が生じてくる。つまり独立に解けなくなる。

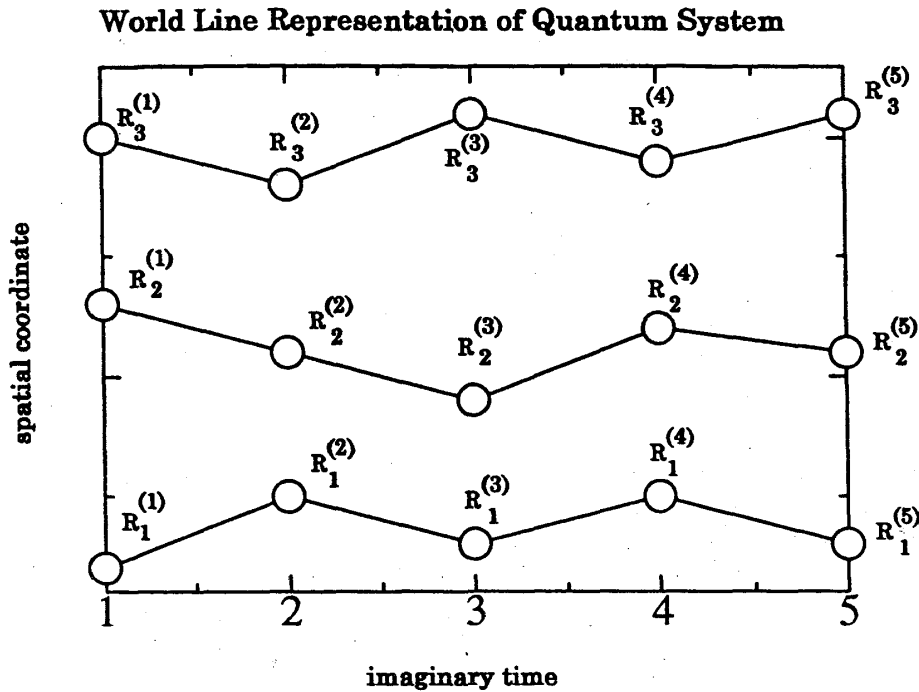


図 1: 量子化された3つの核からなる系の世界線表示 ($P = 5$)。横軸は虚時間、縦軸は核の座標。白丸（ビーズ）は各虚時間での核の座標を、実線はビーズ間のバネを表わす。

行う方法について説明する [20, 21, 22]。まずこの分配関数を古典的な位相空間の積分に書き直す。これはビーズの座標に共役な仮想的な運動量を導入することにより実行できる。

$$\begin{aligned}
 Q = & \left[\prod_{I=1}^{N_I} \mathcal{N} \int d\mathbf{R}_I^{(1)} \cdots d\mathbf{R}_I^{(P)} \int d\mathbf{P}_I^{(1)} \cdots d\mathbf{P}_I^{(P)} \right] \\
 & \times \exp \left\{ -\beta \sum_{s=1}^P \left[\sum_{I=1}^{N_I} \left\{ \frac{(\mathbf{P}_I^{(s)})^2}{2M_I'} + \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\mathbf{R}_I^{(s)} - \mathbf{R}_I^{(s+1)})^2 \right\} \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{1}{P} E_0(\{\mathbf{R}_I\}^{(s)}) \right] \right\} \quad (14)
 \end{aligned}$$

ここで M_I' はビーズの仮想的な質量⁴、 $\mathcal{N}$ は規格化定数である。運動量に関する積分は配位積分とは独立した単なるガウス積分なのでこの Q は Z に等しい。つまり上記の分配関数 Q を与えるハミルトニアンを用いて古典的な分子動力学シミュレーションを行い配位空間での平均をすることにより必要な量子統計力学的な量が得られる。この経路積分分子動力学は配位積分 (13) をサンプルするために便宜上導入されたものでその時間発展には物理的な意味はないことに注意しておく。ここで各虚時間での電子状態を前節のように Car-Parrinello の方法により解くために、以下の拡張ラグランジアンを定義する。

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L} = & \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i^{(s)} | \dot{\phi}_i^{(s)} \rangle - E[\{\phi_i\}^{(s)}, \{\mathbf{R}_I\}^{(s)}] \right. \\
 & \left. + \sum_{i,j} \Lambda_{ij}^{(s)} (\langle \phi_i^{(s)} | \phi_j^{(s)} \rangle - \delta_{ij}) \right\}
 \end{aligned}$$

⁴ M_I' は必ずしも M_I に一致しなくても良い。

$$+ \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_I \frac{1}{2} M_I' (\dot{\mathbf{R}}_I^{(s)})^2 - \sum_I \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\mathbf{R}_I^{(s)} - \mathbf{R}_I^{(s+1)})^2 \right\} \quad (15)$$

$P = 1$ の極限では前節の核を古典的に取り扱った場合のラグランジアンになる。これより導かれる Euler 方程式は

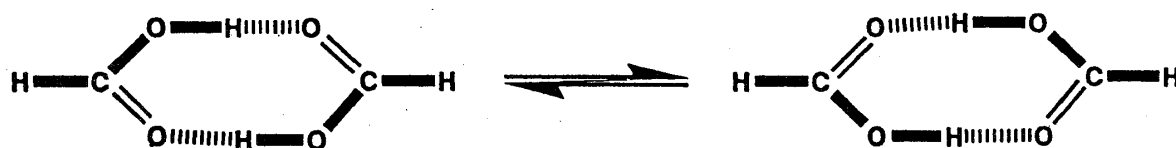
$$\frac{1}{P} \mu \ddot{\phi}_i^{(s)} = -\frac{1}{P} \frac{\delta E[\{\phi_i^{(s)}\}, \{\mathbf{R}_I\}^{(s)}]}{\delta \phi_i^{(s)}} + \frac{1}{P} \sum_j \Lambda_{ij}^{(s)} \phi_j^{(s)} \quad (16)$$

$$M_I' \ddot{\mathbf{R}}_I^{(s)} = -\frac{1}{P} \frac{\partial E[\{\phi_i\}^{(s)}, \{\mathbf{R}_I\}^{(s)}]}{\partial \mathbf{R}_I^{(s)}} - M_I \omega_P^2 (2\mathbf{R}_I^{(s)} - \mathbf{R}_I^{(s+1)} - \mathbf{R}_I^{(s-1)}) \quad (17)$$

となる。原理的にはこの運動方程式を解けばよいことになる。しかしながらミクロカノニカル条件下でこの運動方程式を解いても配位空間を十分サンプルできないことが知られている [22]。これはビーズが硬いバネでつながっているために高分子内（つまり核の経路）のモード間でエネルギー移動がスムーズに起きないことによる。これは各モードに thermostat⁵ を付け強制的にカノニカル分布を生成することにより回避することができる [27, 28]。

3 分子間プロトン移動反応 [29]

この節では水素結合で結ばれた分子の間で起こるプロトン移動反応について議論する。取り上げる分子系は蟻酸 (HCOOH) の二量体である。この系でおきる反応を模式的に書くと、



となる。蟻酸分子同士が水素結合でむすばれ環状構造をつくり、その水素結合を介して二つのプロトンが相手の分子の方へ移動する。反応がポテンシャル面上を最小エネルギーをとるように進むとすると（以下これを古典的な反応経路と呼ぶことにする）、プロトン移動反応は図2のような運動で特徴づけられる [30]。まず始原系の平衡構造から出発して分子全体の協調的な運動により分子同士が近づく。これは酸素原子間の距離で特徴づけられる。その後水素結合に沿ってプロトンが移動し酸素原子の中間点に到達する。これがポテンシャル面の鞍点（遷移状態）に対応する。その後この峠を越えて生成系の極小へと落ちていくことになる。これが絶対零度で得られたこのプロトン移動反応の反応経路である。

⁵ カノニカル分布を生成する運動方程式に Nosé [23], Nosé-Hoover [24], Nosé-Hoover chain [25], Kusnezov-Bulgac-Bauer [26] などがある。調和振動子のような可積分系（つまり弱相互作用系）の正準分布を生成するためには Nosé-Hoover chain もしくは Kusnezov-Bulgac-Bauer を用いなくてはならない。

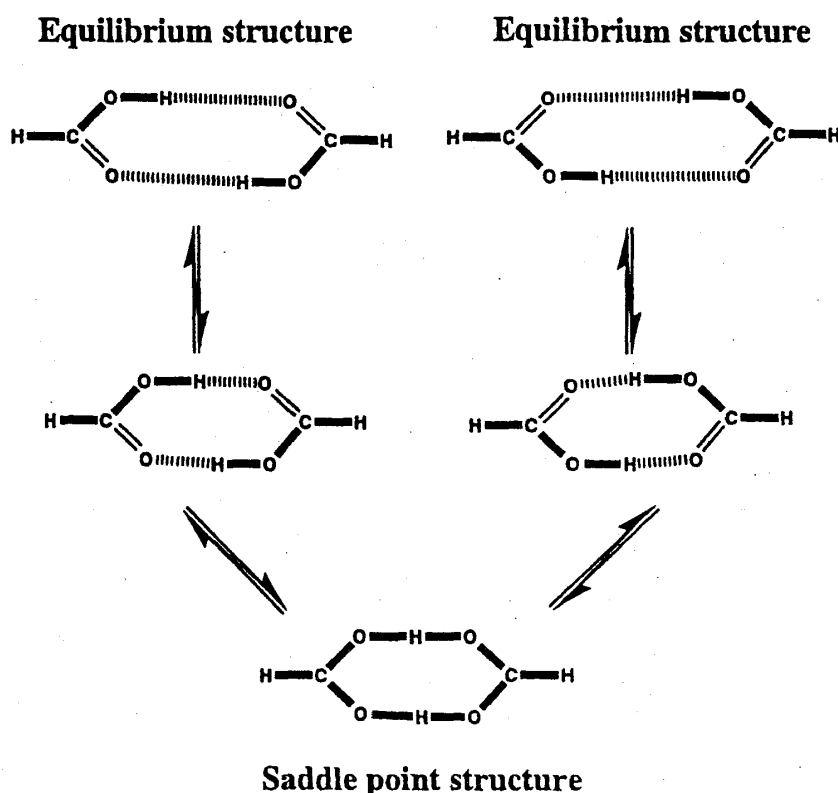


図 2: 蟻酸二量体間で起こるプロトン移動反応の模式図。

しかしながらこの系のように重たい原子の間を水素が移動する反応はプロトンのトンネル効果により反応経路が古典的なものからずれてくることが知られている [30]。以下では反応経路が熱ゆらぎと量子ゆらぎによりどのように変化するかを見てみることにしよう。

3.1 平衡構造

まず分子構造が密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) でどのように再現できるかを見てみる。採用した汎関数は交換には Becke[31] のものを相関には Lee-Yang-Parr[32] のものを用いた。以下このエネルギー汎関数を BLYP と略記することにする。分子を一辺が 15[a.u.] の立方体の箱の中にいれ、波動関数を平面波で展開した。エネルギーの上限⁶ は 70[a.u.] とした。平衡構造は simulated annealing を用いて系をポテンシャル面の極小に落とすことにより求めた。これは絶対零度での蟻酸二量体の構造に対応する。図 3 が蟻酸二量体の構造をいくつかの理論から求めたものである。プロトン移動反応で重要な水素結合の部分を見てみると、Hartree-Fock(HF) から求めた構造は実験と比べて O-H 結合の長さを短く、また O-H...O の結合角は小さく評価している。MCPF/SCF のような電子相関を取り込んだ理論ではそのような欠陥は系統的に改善されている。DFT(BLYP) から得られた構造をみると電子相関を取り込んだ理論と同等の結果が得られた。現在量子化学のグループにより密度汎関数理論が系統的に分子系に適用されいくつかの汎関数がテストされているのであるが、平衡構造などに関しては BLYP がよい結果を与えているようである [34]。次

⁶これが基底関数の大きさを与える。

Equilibrium Geometry

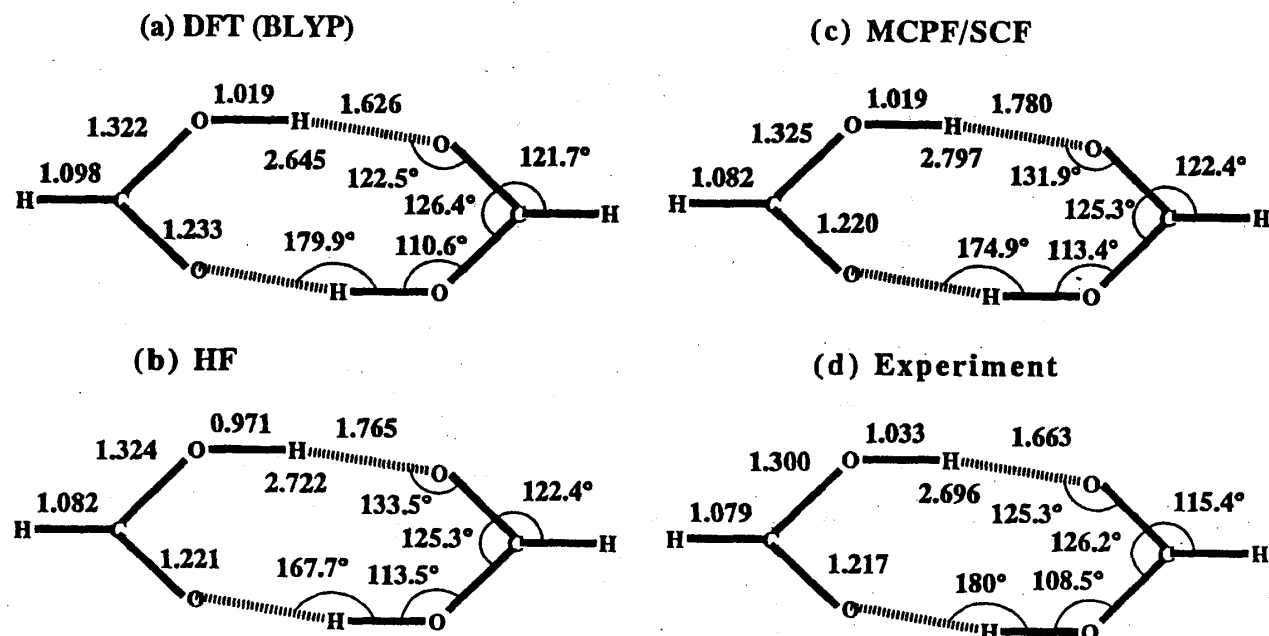
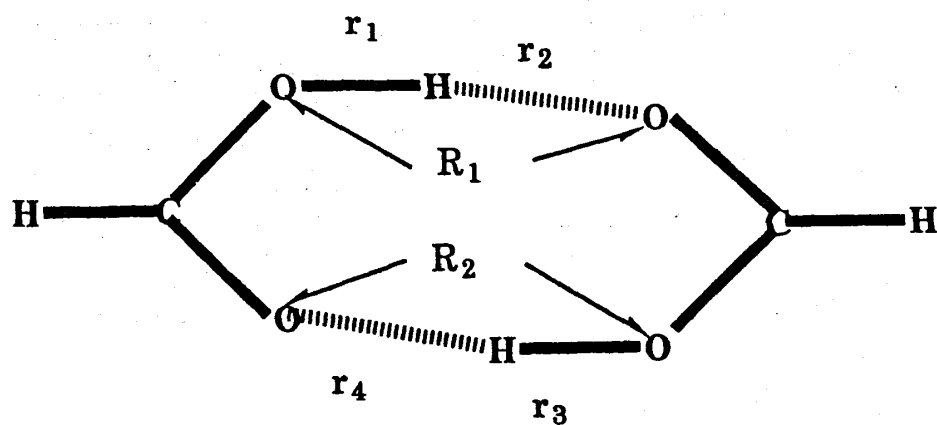


図 3: 蟻酸二量体の平衡構造。(a)密度汎関数理論、(b)Hartree-Fock (Ref. 30)、(c)MCPF/SCF (Ref. 30)、(d)実験 (Ref. 33) から得られた構造。長さの単位は[Å]。

にプロトン移動反応のポテンシャル面上の鞍点（遷移状態）での構造をもとめる。ここで反応座標 ρ_1 （図4参照）を導入する。これは蟻酸二量体での二重プロトン移動を特徴づける座標である。鞍点での構造は $\rho_1 = 0$ という拘束条件を課してsimulated annealingを行い求める。ここで再びいくつかの理論から得られた鞍点での構造を比べてみる（図5）。HFとMCPF/SCFから得られた構造を比較するとやはりHFから得られたもののほうがOH結合の長さを低く見積もっている。DFT(BLYP)とMCPF/SCFの結果は良く一致している。鞍点の構造は実験値がないので電子相関を取り入れた計算の結果の方を信頼すべきであろう。次に平衡構造と鞍点での構造のエネルギー差を求める。これは反応障壁の高さを与える。表1に種々の理論から得られた反応障壁の高さをまとめた。量子化学計算から得られたものは大きな基底関数系を用いると、理論の質をあげるにつれて反応障壁は系統的に下がってきている。一番良いもので10[Kcal/mol]程度である。DFT(BLYP)の結果はさらに低い障壁を予言している。局在基底を用いて全電子計算を行った場合も同じ結果をあたえるので平面波を用いて計算したのも収束していると考えられる。反応障壁に関しては既存の密度汎関数理論は低く与えてしまう場合があるのでこの点はさらに改善の必要があるかもしれない⁷[36, 37]。

⁷蟻酸二量体のプロトン移動反応の障壁は結晶の分光実験から求められている。実験結果よりその高さを評価すると1[Kcal/mol]程度[38, 39]となり孤立分子の量子化学計算より得られた結果とオーダーすらあわない[40]。これは結晶での電子状態が孤立分子とは異なるためであるとか分子全体の振動がプロトンのトンネル効果を助けているために見かけ上障壁が低く見えるためであるなど諸説あるのであるが、筆者の知る限



$$\rho_1 = r_1 - r_2 + r_3 - r_4$$

$$\rho_2 = R_1 + R_2$$

図 4: 蟻酸二量体間で起こるプロトン移動反応を特徴づける反応座標の定義。

Saddle Point Geometry

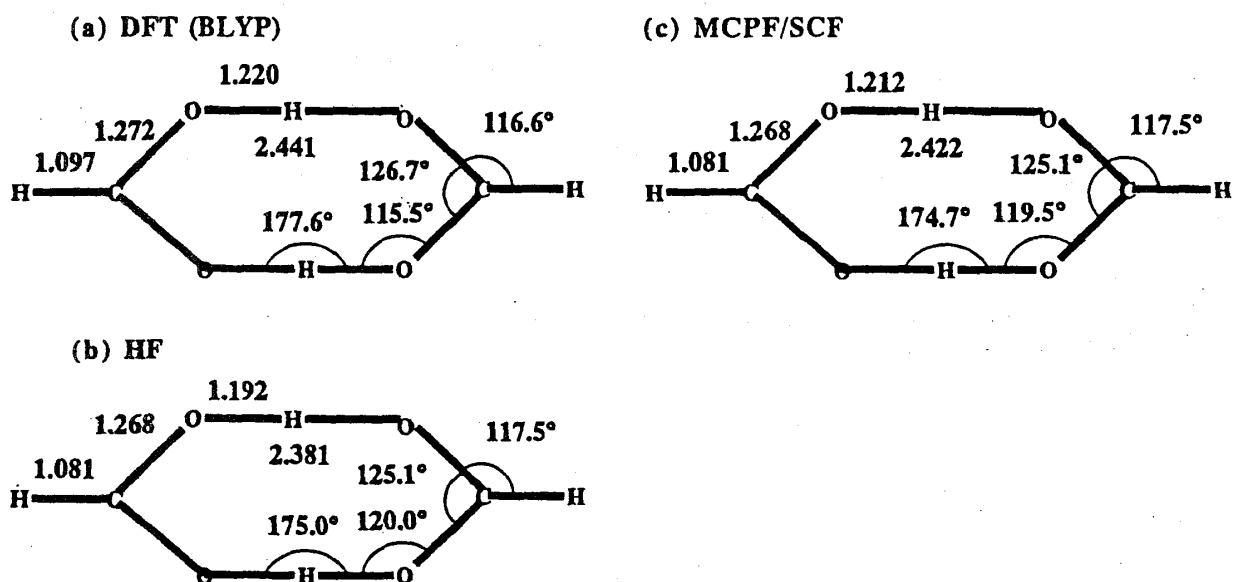


図 5: 鞍点での蟻酸二量体の構造。(a)密度汎関数理論、(b)Hartree-Fock (Ref. 30)、(c)MCPF/SCF (Ref. 30) から得られた構造。長さの単位は[Å]。

Method	Barrier hight [Kcal/mol]	Basis set
SCF	17.4	van Duijneveldt <i>et al.</i> [30]
CI-SD	12.4	van Duijneveldt <i>et al.</i> [30]
CI-SD(Q)	10.8	van Duijneveldt <i>et al.</i> [30]
MCPF	10.1	van Duijneveldt <i>et al.</i> [30]
DFT(BLYP)	5.6	TZ2P [35]
DFT(BLYP)	5.4	Plane wave

表 1: 反応障壁の高さ。

3.2 有限温度での核のゆらぎ

有限温度での核のゆらぎを調べるために 300[K] で核を古典的に扱った場合と量子化した場合のシミュレーションを行った。離散化は $P = 20$ とした。図 6 に OH と O...H の結合距離の分布を示す。OH 結合は核を古典的に扱った場合と量子化した場合ともにピークの位置は $T = 0$ での値のところにある。これはこの結合を支配している相互作用が調和的であることによる。量子化するとピークの高さは半分以下になり広く分布するようになる。O...H の場合はこの核は水素結合でゆるく結ばれているだけなので古典的に取り扱った場合も結合距離は広く分布している。またピークの位置は $T = 0$ の場合とくらべて結合が長くなる方向にシフトしている。量子化するとピークはさらに外側にシフトすることがわかる。これは水素結合による相互作用の谷が浅く非調和性があらわれてきたためである。さらに OH と O...H の分布をともに見てみると、古典的に取り扱った場合はこの二つの分布は明確に別れているのであるが、量子化すると裾野が広がり僅かに重なりが生じる。つまり虚時間のなかではプロトンが二つの酸素の中間点まで達する揺らぎが存在する。さらにプロトン移動における分子間の振動の効果をみるために反応座標 ρ_1 と ρ_2 (酸素原子間の距離の和で定義される：図 4 参照) に関して出現頻度の等高線図をしめす (図 7)。横軸がプロトン移動を特徴づける座標 ρ_1 であり、縦軸が分子間の振動を表わす座標 ρ_2 である。反応は ρ_1 の絶対値が減少していく方向に進み、 $\rho_1 = 0$ の点が鞍点の位置に対応する。 $T = 0$ [K] での平衡構造では $(\rho_1, \rho_2) = (-1.2, 5.3)$ である。古典的に取り扱った場合と量子化した場合ともに反応座標の絶対値が $T = 0$ [K] の値と比べて増加する方向へピークの位置が移動している。これは水素結合の距離が増大して分子間の平均距離が長くなったことによる。つまり熱ゆらぎと量子ゆらぎにより反応の自由エネルギー面の極小を与える位置がポテンシャル面の極小の位置からシフトしていることを意味する。古典的な核の分布を見ると ρ_1 の絶対値が減少し鞍点に近づくにつれて ρ_2 の値は減少する。これは反応の初期過程では分子間の振動により酸素間の距離が減少して反応が進むという $T = 0$ [K] での描像と一致する。量子化した場合は反応座標の絶対値の大きなところでは古典的な核の分布から一様に広がっている。しかし鞍点 ($\rho_1 = 0$ で特徴づけられる) に近づくにつれて ρ_2 の値の大きい方向にのみ分布

りではこの問題は未解決である。

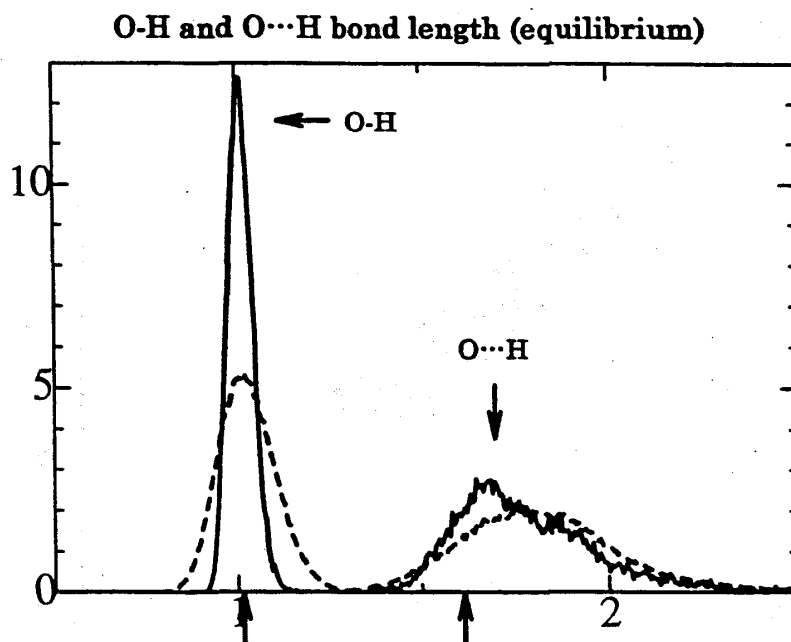


図 6: OH と O $\cdots$ H の結合距離の分布。横軸の単位は[Å]。OH: 実線が古典シミュレーション、破線が経路積分シミュレーション。O $\cdots$ H: 実線が古典シミュレーション、破線が経路積分シミュレーション。矢印は $T = 0$ の構造での値を示す。

が広がってきている。これはプロトンの量子効果により反応経路が古典的なものからずれ始めていることを示唆している。このことをさらに詳細に調べるために次節で鞍点近傍のゆらぎを議論することにする。

3.3 鞍点近傍での量子ゆらぎ

鞍点近傍のゆらぎを取り出すために拘束条件をつけてシミュレーションを行った。古典的なシミュレーションの場合は $\rho_1 = 0$ という条件を核の座標に課した。経路積分シミュレーションの場合は各々の核の経路の重心（セントロイドという）に $\rho_1 = 0$ という拘束条件を課して計算を行った。これは古典極限で古典的なシミュレーションに課した拘束条件に一致する。つまりこのセントロイドで表わした反応座標はひとつの量子力学的な拡張とみることができる [41, 42]。まず O-H の結合距離の分布を示す（図 8）。古典的に取り扱った場合は、 $T = 0$ [K] の構造のところにピークを持つ。量子化するとその分布は非常にひろく広がり、 $T = 0$ [K] での平衡構造の O-H や O $\cdots$ H の結合距離にまで達する。これは虚時間の中ではプロトンが右や左の分子に局在している構造も含まれているためである。つまりこの広い分布はプロトンのトンネル効果によって生じていることになる。次に ρ_2 の分布を図 9 に示す。この場合もやはり古典的な場合は $T = 0$ の構造から得られた値のまわりに分布している。つまり核を古典的に扱った場合は系はポテンシャル面の鞍点近傍でゆらいでいることになる。量子化するとこの分布は ρ_2 の値が大きくなる方向に移動し、 $T = 0$ の平衡構造と鞍点での構造の値の間にピークを持つ。これは前節の平衡点まわりでのシミュレー

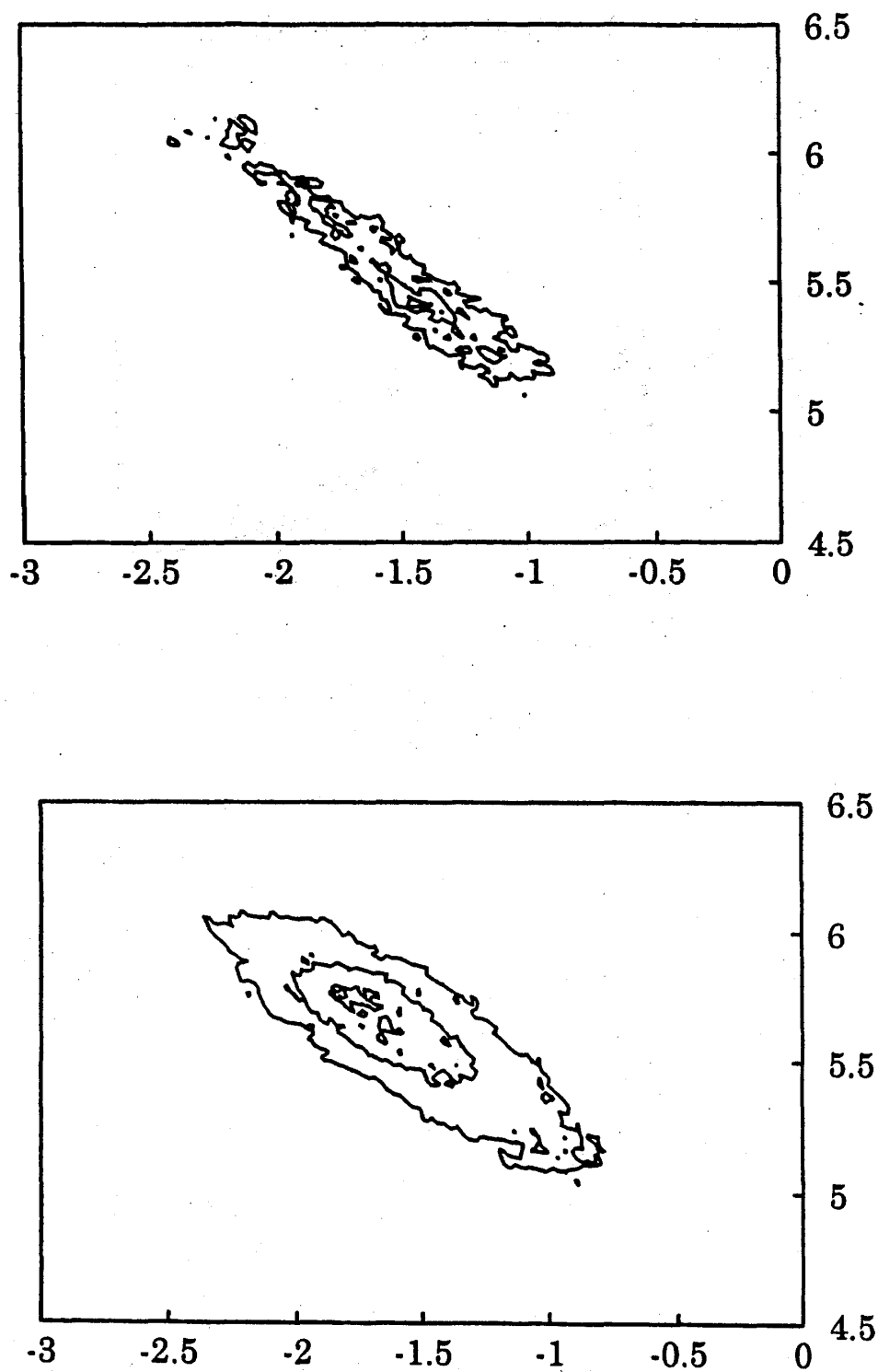


図 7: ρ_1 と ρ_2 の出現頻度の等高線図。横軸が ρ_1 [Å]、縦軸が ρ_2 [Å]。上図が古典シミュレーション、下図が経路積分シミュレーション。 $T = 0$ [K] の平衡構造では $(\rho_1, \rho_2) = (-1.2, 5.3)$ 。

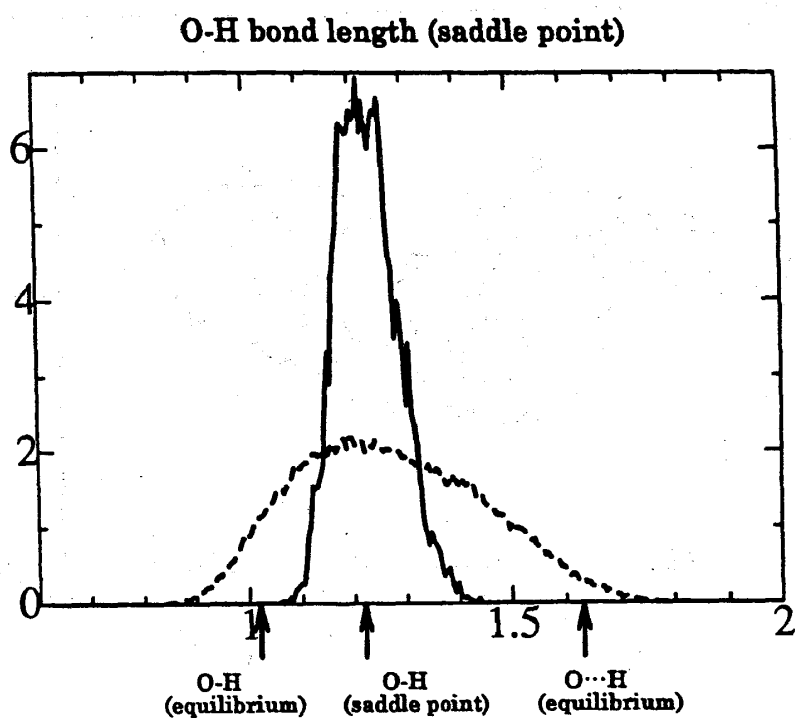


図 8: OH の結合距離の分布。横軸の単位は[Å]。実線が古典シミュレーション、破線が経路積分シミュレーション。矢印は $T = 0$ の構造での値を示す。

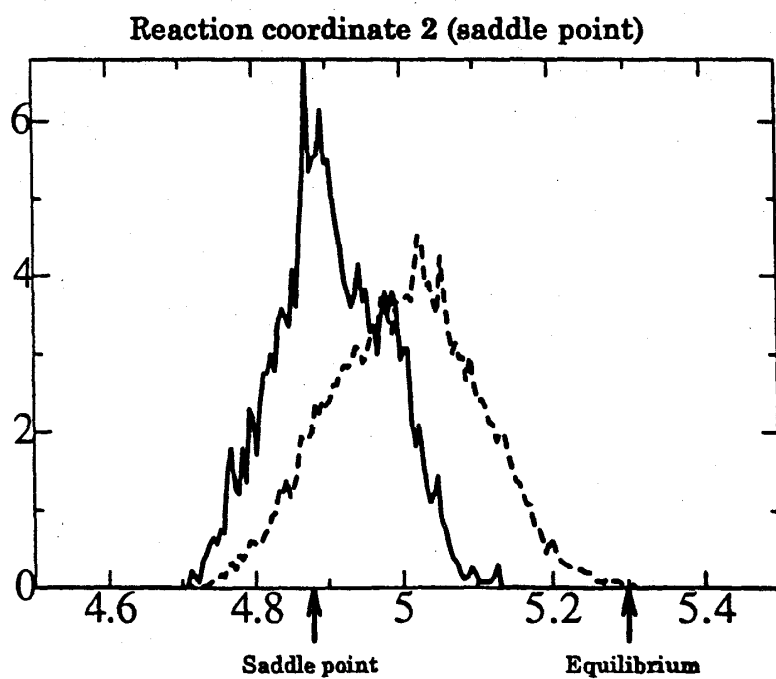


図 9: ρ_2 の分布。横軸の単位は[Å]。実線が古典シミュレーション、破線が経路積分シミュレーション。矢印は $T = 0$ の構造での値を示す。

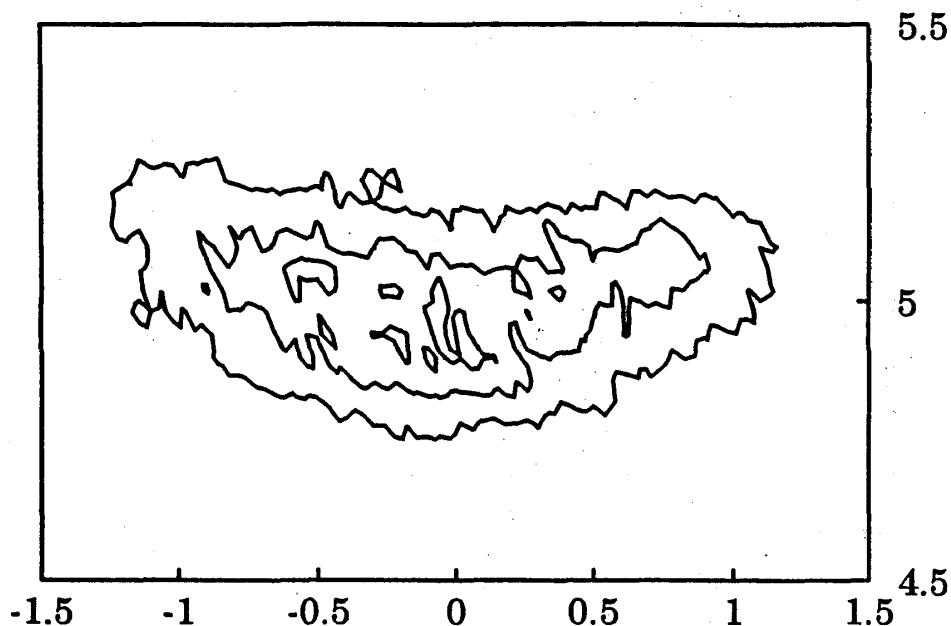


図 10: ρ_1 と ρ_2 の出現頻度の等高線図（経路積分シミュレーション）。横軸が ρ_1 [Å]、縦軸が ρ_2 [Å]。 $T = 0$ [K]の鞍点の構造では $(\rho_1, \rho_2) = (0.0, 4.88)$ 、平衡構造では $(\rho_1, \rho_2) = (-1.2, 5.3)$ 。

シミュレーションの結果と一致する。図10に反応座標 ρ_1 と ρ_2 の出現頻度の等高線図を示す。反応座標 ρ_1 に関してはプロトンのトンネルにより広く分布していることがわかる。また ρ_2 に関しては分布のピークはポテンシャル面の鞍点から ρ_2 が増大する方向に移動している。つまりセントロイドで表わされた反応座標で定義される遷移状態は古典的な遷移状態とは異なるということを意味している。

以上をまとめると、反応の初期過程では酸素のような重たい分子を含む分子全体の協調的な運動により分子同士が近づき、その後ポテンシャル面の上部をプロトンがトンネルすることにより反応が進むことがわかった。そのために反応経路はポテンシャル面上で定義される古典的な反応経路からずれてくることになる。

4 まとめと展望

電子状態をあらわに考慮しつつ核を量子化してシミュレーションをする方法を概観した。蟻酸二量体間で起こるプロトン移動反応のシミュレーションを行い、その量子ゆらぎの重要性を示した。反応の初期過程では分子間の振動によって系がポテンシャル面の極小から押し上げられ、その後プロトンがトンネルすることにより反応が進むことを示した。これによりこのプロトン移動反応の反応経路はポテンシャル面の鞍点よりずれたところを通っ

て進むことになる。

これからの展開として

(1) プロトン移動反応の動力学的側面

(2) 溶液内プロトン移動反応への展開

があげられる。(1)に関しては、まず量子力学の計算アルゴリズムが問題となるであろう。一つの可能性として、セントロイド分子力学がある[43]。この方法は本稿で解説した経路積分分子力学をもとにして開発されたものであり、多自由度系をあらわに取り扱えるという利点がある。プロトンのトンネル効果によって変形された鞍点近傍のゆらぎが力学にどのように影響をあたえるのかは興味深い問題である。またこのプロトン移動がどの振動モードによって進められているのかを具体的に明らかにすることは重要であろう。(2)に関してはまずは溶媒のゆらぎがプロトン移動反応の反応経路をどのように変化させるのかを明らかにしなくてはならない。さらにプロトンのトンネルと溶媒の運動がどのように相関しているのかが問題となるであろう。そのために溶媒をも含む大規模系を扱えるアルゴリズムの開発が望まれる。

謝辞

プロトン移動反応のシミュレーションはDr. M. E. TuckermanとProf. M. L. Klein (共にUniv. of Pennsylvania)との共同研究です。第一原理経路積分分子力学の筆者の理解はDr. Tuckermanとの議論に負うところが大きい。この場を借りて感謝いたします。シミュレーションはUniv. of PennsylvaniaのSP2 clusterおよびMaui High Performance Computing Centerで行った。

参考文献

- [1] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [2] D. K. Remler and P. A. Madden, Mol. Phys. **70**, 921 (1990).
- [3] 小口 多美夫、佐々木 泰造、固体物理 **25**, 857 (1990).
- [4] D. Galli and A. Pasquarello, in *Computer Simulation in Chemical Physics*, NATO ASI Series C, edited by M. P. Allen and D. J. Tildesley (Kluwer, Dordrecht, 1993), Vol. 397, p. 261.
- [5] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, and R. Car, J. Chem. Phys. **99**, 9080 (1993).
- [6] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, J. Chem. Phys. **103**, 150 (1995).

- [7] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [8] R. P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Addison-Wesley, Redwood City, 1972).
- [9] D. Chandler and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **74**, 4078 (1981).
- [10] D. Chandler, in *Liquids, Freezing, and Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- [11] B. J. Berne and D. Thirumalai, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 401 (1986).
- [12] D. Marx and M. Parrinello, *Z. Phys. B* **95**, 143 (1994).
- [13] D. Marx and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **104**, 4077 (1996).
- [14] A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon, New York, 1965).
- [15] D. Chandler, in *Studies in Statistical Mechanics*, edited by E. W. Montroll and J. L. Lebowitz (North Holland, Amsterdam, 1982), Vol. 8, p. 275.
- [16] F. Hirata, B. M. Pettitt, and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **77**, 509 (1982).
- [17] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University, Oxford, 1989).
- [18] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [19] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (New York, Macmillan, 1982).
- [20] M. Parrinello and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **80**, 860 (1984).
- [21] B. De Raedt, M. Sprik, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **80**, 5719 (1984).
- [22] R. W. Hall and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **81**, 3641 (1984).
- [23] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [24] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [25] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* **98**, 2796 (1993).
- [26] D. Kusnezov, A. Balgac, and W. Bauer, *Ann. Phys.* **204**, 155 (1990).
- [27] M. E. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992).

- [28] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **104**, 5579 (1996).
- [29] S. Miura, M. E. Tuckerman, and M. L. Klein (in preparation).
- [30] N. Shida, P. F. Barbara, and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **94**, 3633 (1991).
- [31] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1992).
- [32] C. Lee, W. Yang, and R. C. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [33] A. Almenningen, O. Bastiansen, and T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2848 (1969) and **24**, 747 (1970).
- [34] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98**, 5612 (1993).
- [35] J. W. Andzelm, D. T. Nguyen, R. Eggenberger, D. R. Salahub, and A. T. Hagler, *Computers Chem.* **19**, 145 (1995).
- [36] C. Mijoule, Z. Latajka, and D. Borgis, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 364 (1993).
- [37] B. G. Johnson, C. A. Gonzales, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **221** (1994).
- [38] S. Nagaoka, T. Terao, F. Imashiro, A. Saika, N. Hirota, and S. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **80**, 530 (1981).
- [39] B. H. Meier, F. Graf, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **76**, 767 (1982).
- [40] S. Hayashi, J. Umemura, S. Kato, and K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **88**, 1330 (1984).
- [41] M. J. Gillan, *J. Phys. C* **20**, 3621 (1987).
- [42] G. A. Voth, D. Chandler, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **91**, 7749 (1989).
- [43] J. Cao and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **100**, 5106 (1994); *ibid.* **101**, 6157 (1994); *ibid.* **101**, 6168 (1994).