

量子分子動力学法を用いた凝縮系水素のダイナミクスと構造解析

(京大院理、JST さきがけ) 金賢得

【はじめに】

水素は最もシンプルな分子種にもかかわらず、その核量子性が凝縮相における構造や熱力学特性を支配し、その理解を阻んできた。

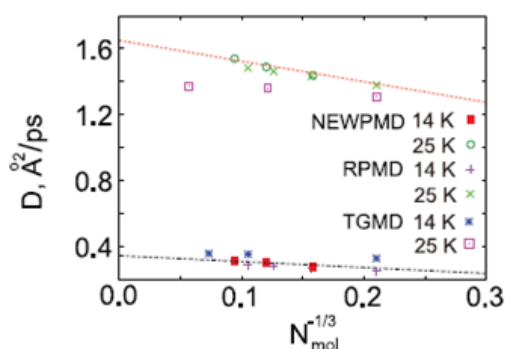
これまで発表者は、Wave Packet (WP) 描像を分子動力学法に組み込むことで、核の伸縮やゼロ点エネルギーといった核量子効果を取り入れた半量子分子動力学法を開発し、液体水における核量子効果を議論してきた。(1) しかし、この半量子分子動力学法も含め、これまで凝縮相において核の量子効果を考慮した分子動力学法は、すべてあらかじめ与えられたモデル相互作用ポテンシャル上で核量子性を取り入れている。

発表者は最近、核だけでなく電子も同時に WP 化する事で、より普遍性の高い量子分子動力学法を開発した。(2) この手法は、核 WP と電子 WP からパラ水素分子の二量体についての拡張相互作用ポテンシャルを陽に導出することで可能となった WP に基づく量子分子動力学法と呼べる新手法である。実際、この新手法は以下のアドバンテージを持つ。

- [1] 分子内・分子間の相互作用に関して、モデル相互作用ポテンシャルや経験的パラメータの導入が不要である。
- [2] 拡張相互作用ポテンシャルを通して核量子性を非摂動的に取り入れている。
- [3] 水素核一つ一つの実時間ダイナミクスをその分子内自由度 (H-H 振動・核の局在化/非局在化) も含めて実時間で追える。
- [4] 非平衡状態下のダイナミクスや構造を追える。
- [5] 非対称・非球形の水素分子を扱っており、分子配向や libration ダイナミクスを記述できる。
- [6] 気相から固相、そして準安定状態まで幅広い系に適用可能である。

【結果と考察】

本手法により、凝縮水素系をその微視的な水素分子構造・ダイナミクスも含めて追究することが可能となった。本発表ではその様子を可視化したムービーもお見せしたい。また開発した量子分子動力学法が、液体水素の動径分布関数・拡散係数・粘性係数を異なる温度で再現できることを示し、準安定状態へのチャレンジに言及したい。



図：パラ水素の拡散係数。システムサイズ依存性が他の半量子分子動力学法と同様、分子数 N_{mol} の $1/3$ に反比例する。このシステムサイズ依存性は、古典分子動力学法では出現せず、核量子効果のひとつと認識されている。システムサイズを外挿して得られる拡散係数、および直線の傾きから見積もられる粘性率は実験値に近い。

【参考文献】

- (1) J. Chem. Phys. 131 (2009) 064501; J. Chem. Phys. 132 (2010) 164507.
- (2) J. Chem. Phys.(Communication) 140 (2014) 171101; Chem. Phys. Lett. 532 (2012) 124; Phys. Rev. B 90 (2014) 165132.