

水素分子凝縮系の量子分子動力学法— 1分子から固体まで—

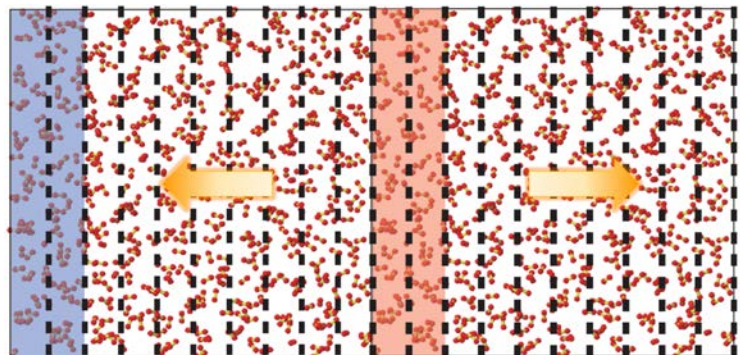
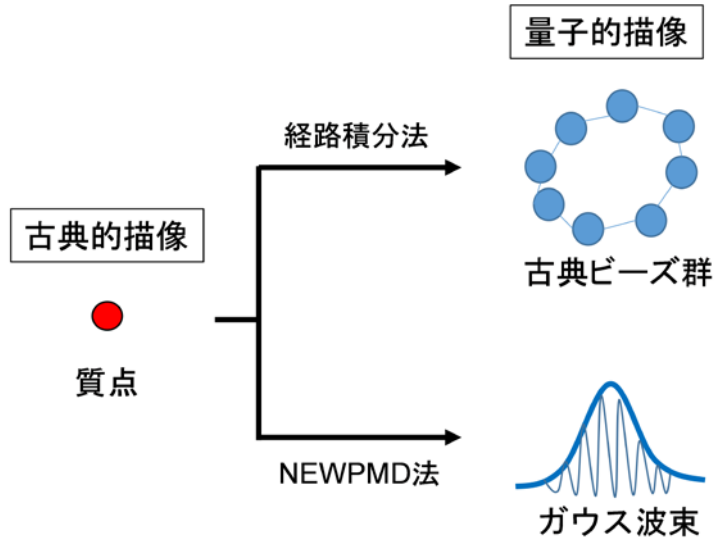
金賢得 (京都大学 理学研究科 化学専攻 助教)

水素は最小の原子半径を持ち、かつ最軽量の核を持つという特異性によって、プロトン単体はもちろん、エネルギー散逸のある分子凝縮系に至るまで、様々な局面で核量子性が顕在化する。例えば、最も“シンプル”な分子性液体・分子性固体であるはずの液体・固体水素においても、水素核を古典的に取り扱った場合、液体水素の動径分布関数の第一ピークが劇的に増大してしまうこと、液体水素の拡散係数のシステムサイズ依存性が真逆になってしまうことが報告されている。そして今でも、約1Kの極低温で起こると期待される水素超流動や、近年また新たな相が発見された超高圧固体水素、そして昨年になって報告された金属水素実現の可能性など、未だに達成・発見が続く未知の量子凝縮相が多く存在する。

水素核のゼロ点エネルギーや非局在化といった核量子性を記述するため、セントロイド分子動力学法など、経路積分に基づく従来の手法では、「1個の水素核」を「N個の調和振動子バネでつながれた古典ビーズ群」として表現する (右上図) が、その集団的な特徴づけ (制御) のため、熱平衡状態の分配関数を導入する必要があり、この結果、①統計平均のみが物理的意味を持ち、各水素核の微視的ダイナミクスを追えない、②平衡状態に適用が限られる、③計算コストが飛躍的に増大する、という欠点を抱えている。

発表者は最近、核と電子を同時にガウス波束化 (右上図) することで、上記①~③の欠点を克服し、なおかつ孤立分子から固体まで広範な分子凝縮系に適用可能な、量子分子動力学法と呼べる新手法 (Nuclear and Electron Wave Packet Molecular Dynamics法, NEWPMD法) を開発した。[6,7,8] NEWPMD法では、フェルミオンとして陽に電子ガウス波束を扱うことでパウリの排他律を取り入れており、モデルポテンシャルや経験的パラメータの導入が一切不要となった。実際、時間依存変分原理により導出された分子間相互作用ポテンシャルは、非局所な電子相関が取り入れられていることを反映して、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いる。これ以外にもNEWPMD法は、①アンサンブル平均だけではなく水素核1個1個の微視的ダイナミクスが実時間で追える、②多彩な非平衡系に適用できる、③水素核の時間発展がシンプルな運動方程式の形で書かれているため計算コストが格段に抑えられる (水素分子1200個の1 psダイナミクスがたった9分で完了)、④分子配向/libration/H-H振動といった分子の微視的自由度を記述できる、といった独創性を持つ。

実際に本手法を用いて、液体水素の構造や輸送係数を、その異常な温度依存



水素分子凝縮系で非平衡状態を初めて実現。Hot Slab (赤色)からCold Slab(青色)へ熱流が流れる。

性・システムサイズ依存性まで含めて再現することに成功している。さらに、分子配向/libration/H-H振動/溶媒和構造といった分子内・分子間自由度の動的挙動を考察することで、液体水素の新たな分子ダイナミクス描像を提起してきた。[5] 一方で、安定な六方最密構造を持つ固体水素も実現し、①液体とは異なるジグザグ型の近接構造や、②実験の周波数値に非常に近い安定的なフォノンモード、③液体から固体への相転移によるlibration振動数の大きな飛びやH-H振動数の数 cm^{-1} オーダーの微小飛びまでを記述することに成功している。[4] また、未知の分子凝縮系である過冷却水素の存在を計算によって初めて示し、①温度上昇と共にred shiftして消えていくボゾンピークが出現し、②拡散メカニズムがcage breakoutからメゾクラスター変形へと質的に変化し、③さらに10K以下では超流動の前兆現象と思われる水素核の異常な量子性が顕在化することを予言した。[3] 最近では、水素分子系で初めて温度勾配・密度勾配のある非平衡（熱伝導）状態を実現し（前頁右下図）、拡散運動の低下など分子間ダイナミクスの抑制と、H-H振動スペクトル強度の増幅など分子内ダイナミクスの活性化が、熱流のみによって引き起こされる「動的秩序化」と呼べる新現象が発現することを報告している。[2] 本講演では、重水素やトリチウムの同位体効果を、液体や固体において分子ダイナミクス描像から明らかにした直近の結果にも触れたい。[1]

参考文献

- [1] under Review (2018)
- [2] J. Phys. Chem. Lett., 8, 3595 (2017)
- [3] Phys. Chem. Chem. Phys. (Communication), 18, 2314 (2016)
- [4] J. Chem. Phys. (Communication), 143, 171102 (2015)
- [5] Phys. Rev. B, 90, 165132 (2014)
- [6] J. Chem. Phys. (Communication), 140, 171101 (2014)
- [7] Chem. Phys. Lett., 532, 124 (2012)
- [8] 日本物理学会誌, Vol.72 No.8, 563 (2017)