

多成分量子モンテカルロ法を用いた全自由度量子計算

(横浜市立大学¹、JST-CREST²、北陸先端大・情報³、JST-PRESTO⁴)

○北 幸海^{1,2}、前園 涼^{3,4}、立川 仁典^{1,2}

1. Introduction

最も軽い原子核である水素原子の波動としての振る舞いは、幅広い分野において非常に重要な役割を果たしている。例えば、水素原子 [H] とその同位体である重水素原子 [D] による H/D 同位体効果は、反応速度定数の変化 [1]、Ubbelohde 効果 [2]、そして水素結合系結晶における構造相転移温度の変化 [3] など、多種多様な現象として観測されている。したがって水素またはその同位体元素を含む系を、理論的に適切に取り扱う際には、電子だけでなく原子核の量子効果を顕に取り込んだ理論的解析が必要不可欠である。

核の量子性を直接考慮できる汎用的な分子理論に多成分分子軌道 [MC-MO] 法 [4] がある。MC-MO 法は電子に対する分子軌道の概念を、プロトンや陽電子といった質量の軽い粒子へ拡張させた方法であり、水素結合中における H/D 同位体効果や陽電子化合物など、既に幅広い分野へと適用されている。一方、電子に加えて波動としての原子核を含む系においては、通常問題となる電子相関に加えて、核-電子相関という異種粒子間に働く多体効果が生じる。この種の多体効果を取り込むため、MC-MO 法は既に摂動論的手法や配置換相互作用法 [2] へと拡張されているが、解の収束性や計算コストの面から、幅広い系に対して実用的な方法論とは言い難い。

そこで我々は、原子や分子そして固体の正確な波動関数を記述できる手法として、現在最も有望視されている手法である量子モンテカルロ法 [5]、その中でも特に拡散モンテカルロ法に注目し、電子相関のみならず、核-電子相関をも精密に評価可能な新しい分子理論 (多成分量子モンテカルロ [MC-QMC] 法) の開発を行った。一方、核の量子性が最も顕著に顕れる系の一つである水素クラスター等を理論的に取扱う際には、系に含まれる全自由度を量子力学的に取扱わなければならない。そこで本発表では、MC-QMC 法の枠組みにおいて、系の全自由度を量子力学的に取扱う際に必要となる、系全体の並進と回転運動の取り扱いについて、および HD や H_3^+ などの系に対する解析結果について報告を行う。

2. Method: Translational and Rotational Free Hamiltonian

系に一つの点電荷も含まず、全ての粒子を量子力学的に取扱う場合には、当然ながら Born-Oppenheimer 近似に基づいた波動関数の構築を行う事はできない。このような非断熱の問題を取扱う際の伝統的な方法の一つが、内部座標 (相対座標) を用いた座標変換である [6]。内部座標を用いる事で、考えている系に対して本質的に重要な座標に沿った波動関数の解析が可能となる。一方、内部座標を用いる事なく、“実験室座標系”においてこの種の問題を取扱うためには、(通常の)ハミルトニアンに含まれる「系全体の並進および回転の寄与」を取り除かなければならない [7]。この“余分な”運動エネルギーは、系の波動

関数を実験室座標において展開された基底関数系を用いて記述する事により生じる。後者の手法において用いられるハミルトニアンは、以下のようである：

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{TRF}} = \sum_i^N \frac{1}{2m_i} \hat{\mathbf{p}}_i^2 + \sum_i^N \sum_{j(>i)}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \left[\frac{1}{2M} \hat{\mathbf{P}}_C^2 + \frac{1}{2} \left(\mathbf{I}^{c-1} \hat{\mathbf{L}}_C \right) \cdot \hat{\mathbf{L}}_C \right] \quad (1)$$

ここで第 1、2 項は通常のハミルトニアンを、第 3、4 項は系全体の並進 (重心) の運動エネルギー、および重心周りでの系全体の回転の運動エネルギーを意味する ($\hat{\mathbf{P}}_C$: 重心の運動量、 \mathbf{I} : 重心周りでの慣性モーメントテンソル、 $\hat{\mathbf{L}}_C$: 重心周りでの系の角運動量)。第 3、4 項を除くことにより、内部座標を用いた場合と等価に物理量の算定が可能となる。

本研究では、(1) 式のハミルトニアンに基づいた、変分モンテカルロ [VMC] 法、拡散モンテカルロ [DMC] 法の理論的枠組みを定式化し、第一原理量子モンテカルロコード CASINO へと実装した。

3. Results and Discussions

図 1 は、VMC 法および DMC 法によって得られた、ポジトロニウムの基底状態の全エネルギーを表している (試行波動関数は 1 粒子 Gauss 型基底 [$e^-/e^+=10s/10s$] を用いて展開した)。ポジトロニウムは 1 電子 1 陽電子のみから成る系であり、内部座標を用いない場合、(1) 式のハミルトニアンに基づいた取り扱いが必要となる最も簡単な系の一つである。図中の「TF-」は並進の寄与のみを除去した場合の、「TRF-」は並進と回転を両方取り除いた場合の基底状態のエネルギーを意味している。この系の内部座標を用いた場合の基底状態の厳密解は -0.25a.u. であるが、VMC 法において、並進および回転の寄与を取り除く事により、全エネルギーは系統的に改善している事がわかる。また DMC 法を適用する事で、ほぼ厳密解と一致した値が得られており、本手法が全自由度を量子力学的に取扱う際の分子理論として、十分な精度を持っている事がわかる。その他の系に対する解析結果、および手法の詳細については当日報告する。

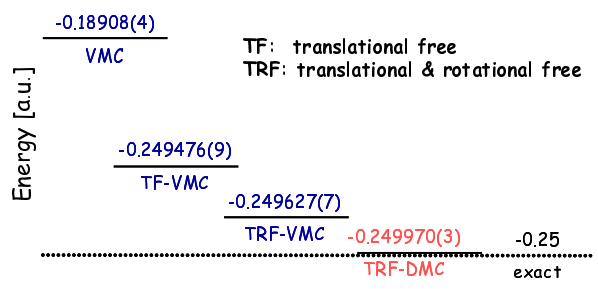


Figure 1: Total energy of positronium with various schemes

Reference

- [1] Reaction Rate of Isotopic Molecules, edited by L. Melander and W. H. Saunders (Wiley, New York, 1980). [2] A. R. Ubbelohde and K. J. Gallagher, Acta. Cryst. **8**, 71 (1955). [3] N. Dalal, A. Klymachyov, and A. Bussmann-Holder, Phys. Rev. Lett. **81**, 5924 (1998). [4] T. Saito, M. Tachikawa, C. Ohe and K. Iguchi; J. Phys. Chem. **100** 6057(1996). [5] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr. and P.J. Reynolds, Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry (World Scientific, 1994). [6] D. B. Kinghorn and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **113**, 4203 (2000). [7] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto and S. Hyodo, J. Chem. Phys. **122**, 164101 (2005).