

2E13

変分経路積分分子動力学法を用いた量子クラスターの構造に関する研究

(金沢大・理工) ○三浦 伸一

量子モンテカルロ法は、多自由度系の基底状態および低励起状態を高精度に計算することができる一群の確率論的シミュレーション技法である。例えば、変分モンテカルロ法や拡散モンテカルロ法と呼ばれる方法がその範疇に入る。液体ヘリウムのような量子液体に始まり、断熱ポテンシャル上での分子振動やトンネル現象、さらには原子・分子およびその集合体の電子状態もその射程に含まれつつある[1,2]。演者はこれまで、多粒子系の基底状態を高精度で計算することが可能な変分経路積分法[2]を取り上げ、その動力的なシミュレーション手法を開発してきた[3,4,5]。この方法を変分経路積分分子動力学法と呼ぶ。変分経路積分法は、拡散モンテカルロ法(DMC)と同程度の高精度計算が可能であり、また DMC があまり得意としないハミルトニアンと交換しない物理量の計算も容易に実行することができる。また分子動力学法を用いることにより、ウォーカー別の並列化のみならず、各ウォーカーの高並列化も可能となり、超並列コンピュータに適した方法といえよう。本研究では、かねてから超流動性発現の可能性が指摘されている水素分子クラスターをとりあげ、量子ゆらぎがもたらす構造へのインパクトを調べた。

まず変分経路積分法について簡単にまとめておく。多粒子系の基底状態を試行関数 $|\Phi_T\rangle$ で表す。この状態から以下の関係式より、厳密な基底状態 $|\Psi_0\rangle$ を取り出すことができる：

$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\frac{\beta}{2}\hat{H}} |\Phi_T\rangle$$

ここで β は虚時間と呼ばれる量である。この基底状態の内積を考えよう：

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle &= \langle \Phi_T | e^{-\beta H} | \Phi_T \rangle \\ &= \iint dR dR' \langle \Phi_T | R \rangle \langle R | e^{-\beta H} | R' \rangle \langle R' | \Phi_T \rangle \end{aligned}$$

積分の中に表れている行列要素 $\langle R | e^{-\beta H} | R' \rangle$ は、逆温度 β での密度行列である。つまり有限温度での経路積分法を用いて、上記の内積を表現できることを意味している。離散化した経路積分を用いて

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \int \dots \int dR^{(0)} \dots dR^{(M)} \Phi_T(R^{(0)}) e^{-S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)} \Phi_T(R^{(M)})$$

と書くことができる。ここで $\Delta\tau = \beta/M$ は虚時間ステップ、 $S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)$ は離散化した虚時間経路積分表示での作用である。十分「長い時間」 β をとれば、時間 $\beta/2$ あたりの分布は厳密な波動関数に従っていることになる。また、経路積分表示の分配関数を「古典的な高分子系」の分配関数と読み替えたように、波動関数の内積も高分子系との対

応をつけることができる。分配関数の場合との違いは、高分子が開いているということと、その高分子の両端の分布が試行関数の影響を受けていることである。このことを念頭において、仮想質量、仮想運動量を導入することにより分子動力学法を構築することができる。この手法が変分経路積分分子動力学法 (VPIMD) である。本研究では、虚時間作用を構築する際に、虚時間ステップの 4 次のオーダーの近似を採用した [5]。

図 1 は、分子数 $N=13$ の水素分子クラスターのポテンシャルエネルギーを虚時間の関数として表したものである。 τ の中間あたりで平坦になっているが、これは β が十分大きく、系が基底状態に到達していることを示している。つまり $\tau=0.8 \text{ K}^{-1}$ あたりでは、水素分子は正確な波動関数に従って分布していることになる。クラスターの構造に対する量子ゆらぎの効果を見るために、 $\tau=0.8 \text{ K}^{-1}$ でのクラスターを VPIMD の軌跡に沿ってエネルギー極小化した。図 2 の最低のポテンシャルエネルギーは、この系の大域的なエネルギー最小構造のものである。しかしながら量子力学的な運動エネルギーにより、基底状態においても高いエネルギーを持つ極小構造の部分までサンプルされており、大きな非調和性が見て取れる。講演ではクラスターサイズ依存性についても言及する。

参考文献

- [1] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 33 (2001).
- [2] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 279 (1995).
- [3] S. Miura, *Chem. Phys. Lett.* **482**, 165 (2009).
- [4] S. Miura, *Comp. Phys. Comm.* **182**, 274 (2011).
- [5] S. Miura, in ACS symposium series “Advances in Quantum Monte Carlo” (in press).

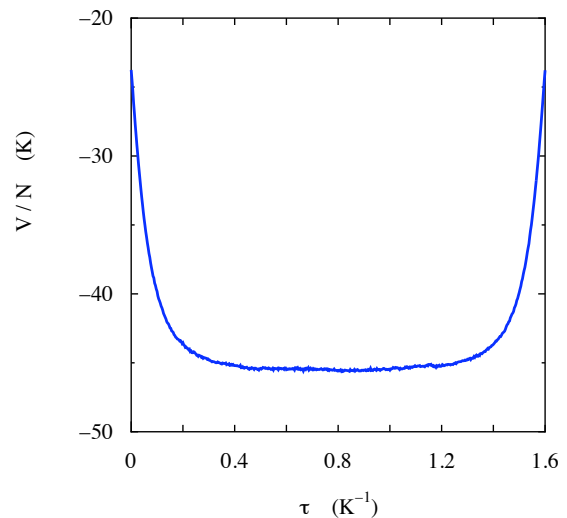


図 1： 水素分子クラスター($N=13$)の一分子あたりのポテンシャルエネルギー。横軸は虚時間 τ 。また $\beta = 1.6 \text{ K}^{-1}$ 。

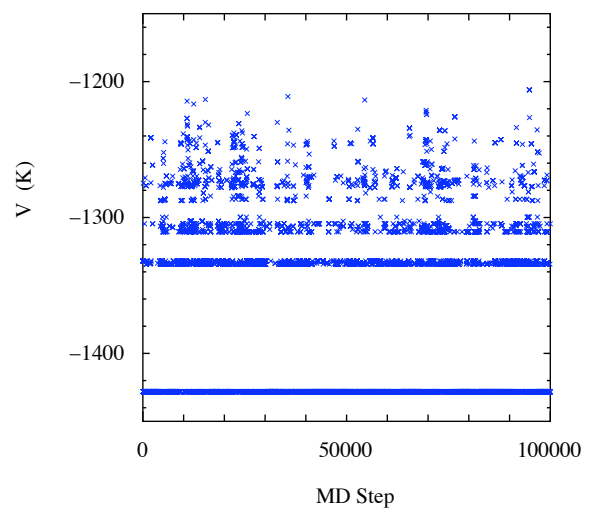


図 2： エネルギー極小化した水素分子クラスターのポテンシャルエネルギー。横軸は VPIMD のステップ。

古典的キュミュラント動力学法による クラスター構造転移の理論解析

(阪大院基礎工*、兵県大院生命**) ○重田 育照*, 乾 智也*, 馬場 剛史**,
奥野 克樹*, 岸 亮平*, 中野 雅由*

【序】我々はこれまで、量子揺らぎの変数を導入した拡張動力学である量子論的キュミュラント動力学理論を構築し、水素移動反応等の弱い量子効果の解析を行ってきた[1-3]。この方法の本質は、量子論的な期待値であるキュミュラント変数で特徴づけられる分布の動力学を扱う点にある。本研究では古典統計力学の問題を取り扱うため、同種のテクニックを利用する。距離や運動量のモーメントを用いた同様の近似はPrezhdoらによっても行われている[4]。彼らの手法では、得られたエネルギーそのものを統計力学の基礎的な式であるボルツマン因子に代入している。しかし、この方法では、自由粒子や調和振動子等の厳密に解ける系に対しても、逆温度のリスケールなど的人為的な操作を必要とする。一方、我々の手法では、キュミュラントの2次近似式から、分配関数はエネルギーのみのボルツマン因子で与えられるのではなく、より複雑な構造を持つことが明らかになった。本研究では、この計算手法をモースポテンシャルで相互作用するクラスターの構造解析に応用する。

【理論】運動量 p や座標 q の関数で表される任意演算子 $A(q, p)$ の期待値 $\langle A(q, p) \rangle$ は、そのキュミュラント $\lambda_{m,n}$ (座標に関して m 次、運動量に関して n 次) を用いて、

$$\langle A(q, p) \rangle = \exp\left(\sum_{m+n=2} \frac{\lambda_{m,n}}{m!n!} \frac{\partial^{m+n}}{\partial r^m \partial s^n}\right) A(r, s) \Big|_{r=\langle q \rangle, s=\langle p \rangle}$$

と表される[2]。2次のキュミュラントまでの近似では、エネルギーは $E = \langle H(q, p) \rangle = \frac{1}{2}(p^2 + \lambda_{0,2}) + \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda_{2,0}}} \int ds \exp\left(\frac{1}{2}(q-s)^2 \lambda_{2,0}^{-1}\right) V(s)$ で与えられる(ただし、 $q \equiv \langle q \rangle, p \equiv \langle p \rangle, \lambda_{2,0}\lambda_{0,2} - \lambda_{1,1}^2 \equiv \gamma = \text{const.}$)。ハミルトニアン $H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$ に対して、ボルツマン演算子の期待値 $Q = \langle \exp(-\beta H) \rangle$ を露に計算したボルツマン因子は、2次近似の範囲内で以下の式で表される。

$$Q_2 = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \exp\left(-\beta \left(\frac{\tau_{0,2} q^2 - 2\tau_{1,1} p q + \tau_{2,0} p^2}{2\tau}\right)\right), \quad \begin{cases} \tau = \tau_{2,0}\tau_{0,2} - \tau_{1,1}^2, & \tau_{1,1} = \beta\omega\lambda_{1,1} \\ \tau_{2,0} = 1/\omega + \omega\beta\lambda_{2,0}, & \tau_{0,2} = \omega(1 + \beta\lambda_{0,2}) \end{cases}$$

この Q_2 は厳密な分配関数 $Z_{\text{HO}} = 1/\beta\hbar\omega$ を与える。上式で定義される $\tau_{m,n}$ は有効キュミュラント変数であり、温度やハミルトニアンに依存する。従って、任意の演算子 $A(q, p)$ の統計平均は、 $\langle\langle A \rangle\rangle_2 = Q_2^{-1} \langle A \exp(-\beta H) \rangle_2$ から計算される。

この近似の下での運動方程式は、(1) 上記のボルツマン演算子と時間発展演算子の等価性から類推される虚時間発展方程式、あるいは、(2) 拘束条件由来の摩擦項を含む実時間運動方程式を用いて計算される。ここでの摩擦項は、温度制御をすることで分布がカノニカルアンサンブルになるように選ばれる。平衡状態では運動量に関する平均が0、運動量キュミュラント(ゆらぎ)がボルツマン分布から計算される量

に等しいものとして、後者の実時間運動方程式は

$$\begin{cases} \partial_t q = -\gamma^{-1} V^{(1,0)}(q, \lambda_{2,0}) \\ \partial_t \lambda_{2,0} = -\gamma^{-1} \lambda_{2,0} V^{(2,0)}(q, \lambda_{2,0}) \end{cases}$$

となる。ここで、 γ は摩擦を表すパラメータである。前者の虚時間発展方程式もこの運動方程式と類似の式を与えるが、方程式の安定さの面では実時間運動方程式の方が優れている。

【計算結果・考察】上記の理論を用いて、古典的なモースクラスターの構造解析ならびに動力学を検討した。2粒子間に働くポテンシャルはモースポテンシャルで記述されるとして、 $V_M(r_{ij}) = \exp(-2(r_{ij} - R_c)) - \exp(-(r_{ij} - R_c))$ を用い、 $R_c = 3$ とする。このパラメータでは、7粒子のモースクラスターの場合、2つの安定構造 (PBP、COCT) が存在する。これらの安定構造の対称性は PBP の場合は D_{5h} 、COCT の場合は C_{3v} である。上記の平衡状態計算では全エネルギーはもはやほとんど変化しなくなるため、計算を途中で打ち切った。初期構造はランダムから出発し、ある程度計算を進めると、安定構造である PBP もしくは準安定構造 COCT が得られる。一方、分子動力学計算には $t = 0.01$ (unit)を用い、10万ステップの計算での平均を算出した。

図1に、温度の変化に伴う PBP と COCT 構造の平衡状態でのエネルギーを、キュミュラント法(CCD)と分子動力学法(CMD)により計算した。低温ではほとんど安定構造と同じ程度のエネルギーを与えている。従って、この計算手法は様々な安定構造の探索に利用可能である。CMD では少数自由度での温度制御の困難さから統計平均を得るために数万ステップかかるのに対し、本手法は粒子分布が空間を広くカバーするため、数百ステップで統計平均を得ることが可能であり計算コストの面からも優れている。

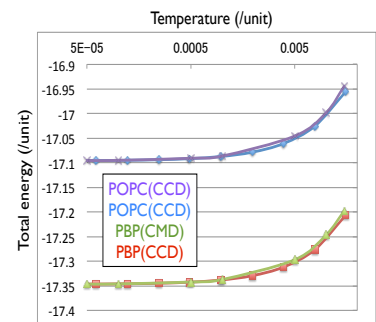


図1 全エネルギーの温度変化

表1には距離分布と温度の関係を示した。低温では、非常に良い対称性を持ち、PBPでは10本の結合が、COCTでは6本の結合ならびに3本の結合が等距離にあることが判る。これは、前述の対称性を良く反映している。一方、温度の上昇に伴いゆらぎが大きくなり、クラスターの形は距離が長くなる方にシフトし対称性は徐々に崩れていく。

COCT(metastable)

$T = 2^{-n}$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
2.838	3	3	3	3	3	3	3	3	0	0
2.84	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
2.843	6	6	6	6	6	6	0	0	0	3
2.845	0	0	0	0	0	0	6	6	0	0
2.848	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0
2.85	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
2.853	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

PBP(stable)

$T = 2^{-n}$	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
2.915	10	10	10	10	10	10	8	2	1	0
2.918	0	0	0	0	0	0	2	8	1	1
2.920	0	0	0	0	0	0	0	0	8	1
2.923	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2.925	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
2.928	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6

表1 距離分布(行)と温度(列)の関係

2次のキュミュラントからはクラスターの融解の指標である Lindemann 指数が直接得られる。固液構造転移の中間状態において、CMD では収束が遅いが、本手法ではゆらぎ (2次のキュミュラント) を直接計算しているため、比較的容易に計算される。融解過程と遷移金属に関する詳細は当日報告する。

References [1] Y. Shigeta, H. Miyachi, K. Hirao, **JCP** **125**, 244102 (2006). [2] Y. Shigeta, T. Matsui, H. Miyachi, K. Hirao, **BCSJ** **81**, 1230 (2008). [3] E. Heatwole, O. Prezhdo, **JCP** **121**, 10967 (2004).

Multi-product 展開を用いた Reptation Monte Carlo 法の開発

(横浜市大院・生命ナノ) ○北 幸海, 立川 仁典

【緒言】

量子モンテカルロ (QMC) 法[1]は、原子や分子そして固体を問わず適用可能な高精度第一原理法として注目されている。特に、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用した拡散モンテカルロ (DMC) 法により、従来の量子化学的手法と比較して遥かに高い精度で変分エネルギーの解析が可能である[2]。しかしながら、(i) 定量的に信頼できる結果を得るためには虚時間ステップに関する外挿が必要不可欠である、(ii) 配置数変動による誤差 (population control bias) が不可避である、といった問題も知られており、これらの問題は大規模系や遷移金属等、電子数の多い系では特に深刻である。さらに、(iii) mixed estimator という特殊な期待値の算定方法を用いるため、系のハミルトニアンと非可換な物理量の算定が原理的に難しく、これは QMC 法の適用範囲を著しく狭めている要因の1つとなっている。

Reptation Monte Carlo (RMC) 法[3]は、DMC 法と同様、虚時間発展を利用した QMC 法の一つであるが、配置数変動による誤差を原理上伴わず、またハミルトニアンと非可換な物理量を厳密な表式で算定可能な QMC 法である。一方、近年 Chin によって開発された Multi-product (MP) 展開法[4]は、指数型演算子に対する高次展開法の1つであり、二次のプロパゲータのみを組み合わせたもので、偶数次のプロパゲータを実装可能な手法である。したがって、MP 展開法による高次プロパゲータを実装した RMC 法を開発する事で、(i)虚時間ステップの外挿が不要であり、(ii)配置数変動による誤差を原理上伴わず、かつ(iii)ハミルトニアンと非可換な物理量の厳密算定が可能な、新しい量子モンテカルロ法の開発が可能となる。

本研究では、Multi-product 展開による高次の虚時間プロパゲータを用いた Reptation Monte Carlo 法の定式化、およびプログラムへの実装を行い、二原子分子への振動状態を例にその有効性を検証した。

【方法】

時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用した QMC 法では、任意の試行波動関数 $|\Psi_T\rangle$ に虚時間プロパゲータを作用させる事で系の正確な固有状態 $|\Psi_0\rangle$ を抽出する：

$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-\frac{\tau}{2}\hat{H}} |\Psi_T\rangle. \quad (1)$$

ここで \hat{H} は系のハミルトニアン、 τ は虚時間を表す。Reptation Monte Carlo 法は、系の正確な固有状態 $|\Psi_0\rangle$ を用いて、以下で定義される仮想的な分配関数 Z_0 を導入し、この分配関数をメトロポリス法によってサンプリングする事で、系の正確な波動関数とエネルギー固有値を求める方法である：

$$Z_0 \equiv \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \Psi_T | e^{-\tau \hat{H}} | \Psi_T \rangle. \quad (2)$$

実際の計算では、経路積分形式で虚時間プロパゲータを短時間分解した後、短時間近似によって得られる近似的な分配関数を用いる。例えば、二次の短時間近似を用いた分配関数は以下のように表される：

$$Z_0 = \int \cdots \int \Psi_T(x_0) \left[\prod_{i=0}^{N-1} g(x_i, x_{i+1}; \Delta\tau) \right] \Psi_T(x_N) \times \prod_{j=0}^{N-1} e^{-\frac{\Delta\tau}{2} \{ \varepsilon(x_j) + \varepsilon(x_{j+1}) \}} dx_0 \cdots dx_N. \quad (3)$$

ここで N は虚時間プロパゲータの分割数、 $\Delta\tau (= \tau/N)$ は虚時間ステップ、 $\varepsilon \equiv \Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T$ は局

所エネルギー、 g は $|\Psi_T|^2$ に従う分布を生成する短時間プロパゲータである。

一方、近年 Chin によって開発された Multi-product 展開法は、以下のように二次のプロパゲータ G_2 を組み合わせる事で、偶数次の高次プロパゲータ G_{2n} を表す方法である：

$$G_{2n}(\Delta\tau) = \sum_{i=1}^n c_i G_2^{k_i} \left(\frac{\Delta\tau}{k_i} \right) + O(\Delta\tau^{2n+1}), \quad c_i = \prod_{j=1(i \neq j)}^n \frac{k_i^2}{k_i^2 - k_j^2}. \quad (4)$$

ここで $\{k_i\} (i=1 \sim n)$ は同一の値を含まない限り任意の値である。本研究では MP 展開法を用いて、4, 6, 8 次の高次プロパゲータの実装を行った。具体的な表式は以下のようなものである：

$$\begin{aligned} G_4(\Delta\tau) &= -\frac{1}{3}G_2(\Delta\tau) + \frac{4}{3}G_2^2\left(\frac{\Delta\tau}{2}\right), \\ G_6(\Delta\tau) &= \frac{1}{45}G_2(\Delta\tau) - \frac{4}{9}G_2^2\left(\frac{\Delta\tau}{2}\right) + \frac{64}{45}G_2^4\left(\frac{\Delta\tau}{4}\right), \\ G_8(\Delta\tau) &= -\frac{1}{840}G_2(\Delta\tau) + \frac{2}{15}G_2^2\left(\frac{\Delta\tau}{2}\right) - \frac{27}{40}G_2^3\left(\frac{\Delta\tau}{3}\right) + \frac{54}{35}G_2^6\left(\frac{\Delta\tau}{6}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

【結果と考察】

開発した手法の有効性を検証するため、 H_2 分子の零点振動エネルギー (ZPE) の解析を行った。試行波動関数には調和振動子の固有関数を用い、ポテンシャルエネルギーには Full-CI/aug-cc-pVTZ レベルの多点計算にフィッティングした Morse ポテンシャルを用いた。

Figure 1 に開発した手法による ZPE の虚時間ステップ依存性を示す。2 次展開の RMC 計算では、最も小さい虚時間ステップ ($0.01 \times 10^{-4} K^{-1}$) において、Morse ポテンシャルの厳密値 ($2266.57 cm^{-1}$) と誤差の範囲内で一致しているが、その依存性は大きい事がわかる。一方、MP 展開法による高次プロパゲータを用いた RMC 計算では、系統的に虚時間ステップ依存性が改善しており、特に 8 次の RMC 計算では、 $0.15 \times 10^{-4} K^{-1}$ という大きな虚時間ステップにおいても、厳密解に収束している事がわかる。

発表当日は、RMC 法と MP 展開法についてより詳細に説明するとともに、非可換演算子の解析結果についても報告を行う。

【参考文献】

- [1] B. L. Hammond, W. A. Lester Jr. and P. J. Reynolds, “*Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*” (World Scientific, 1994).
- [2] Y. Kita, *et al.*, J. Chem. Phys. **131**, 134310 (2009); Y. Kita *et al.* J. Chem. Phys. in press (2011).
- [3] S. Baroni and S. Moroni, Phys. Rev. Lett., **82**, 4745 (1999).
- [4] S. A. Chin, e-print arXiv:0809.0914v2 (2009); R. E. Zillich, J. M. Mayrhofer, and S. A. Chin, J. Chem. Phys., **132**, 044103 (2010).

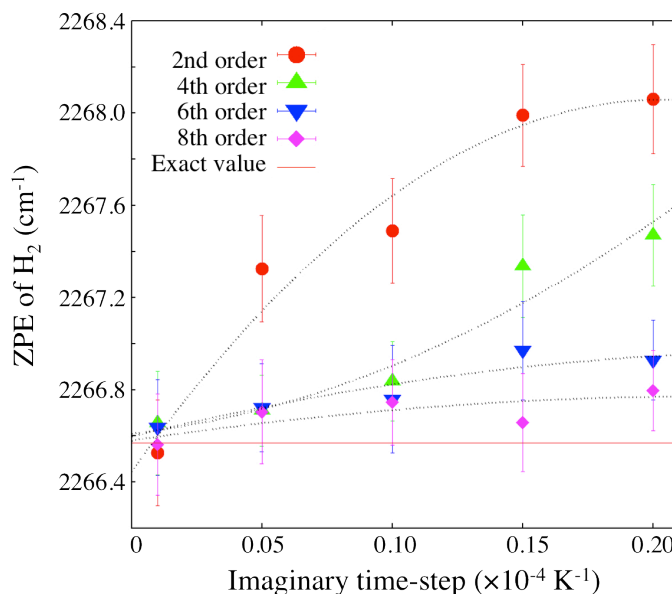


Figure 1. Imaginary time-step dependence of the zero-point vibrational energy (ZPE) of H_2 molecule.

(東北大院工) ○島崎智実、久保百司

t-shimazaki@rift.mech.tohoku.ac.jp

近年、コンピュータ速度の向上によって分子のみならず固体や液体溶媒等の凝集系について第一原理計算法やそれに基づいた動力学の研究が幅広く行われるようになってきている。我々は Gaussian & Fourier Transform (GFT) 法に基づいた第一原理量子化学計算を用いて、固体や液体の性質についてこれまで議論を行ってきた[1, 2]。最近では、常温常圧下で水溶媒について第一原理分子動力学計算を行った。結果、シミュレーションと実験で得られる水の構造を比較したところ、計算の方が酸素-酸素間の動径分布関数(RDF)が大きくであるという結果になった[2]。これは計算では実験と比較して水溶媒の構造が硬いことを意味している。この原因については現在議論されており、第一原理法の計算条件による影響である可能性は否定できないものの、水素の量子効果が大きな要因の1つとして考えられる[2]。そこで、我々は凝集系のような比較的大規模な系においても水素量子効果を第一原理計算に取り込むことを目的に手法開発に取り組んだ。そこで注目したのは、MC_MO 法に代表されるような非 Born-Oppenheimer (BO) 理論である[3]。我々の手法はこのような非 BO 理論の流れの1つと考えられるが、高速化のために核波動関数として 1s のみを考慮することとし、さらに核の強い局在性のために、核波動関数間の交換相互作用を無視した。しかしながら、このような近似を行ったとしても、核波動関数と電子波動関数との相互作用は考慮されており、MC_MO 法によってより精度の高い計算と比較しても我々が採用した近似は比較的有効に働くと考えられる[3]。このような近似の是非については今度の研究を待つ必要はあるものの、弱い水素の量子効果を第一原理計算に充分に取り込むことが可能であると考えられる。我々が採用した近似の範囲内では、古典と量子核との相互作用の差は次の式で示される短距離の Coulomb 的なポテンシャルで表すことができる。

$$+Z \sum_{\mu=1}^{N_q} \int \chi_{\alpha}^e(\mathbf{r}) \chi_{\beta}^e(\mathbf{r}) \frac{\text{erfc}(\sqrt{2g_{\mu}} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|} d\mathbf{r} \quad (1)$$

上のポテンシャルは短距離であるために適切なカットオフを採用することにより、高速に計算が可能である。一方、上式中の g_{μ} は核波動関数の広がりを表しており、変分的に求める必要があるが、我々は近似として次の式を求めた

$$g_{\mu} = \left(\frac{\pi M Z}{3} \rho_e(\mathbf{R}_{\mu}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

上式は高速計算や変分法の initial-guess に用いるのに有効であるだけでなく、弱い水素量子効果の物理的・化学的特性を理解する上でも重要である。研究の詳細は当日に発表する。

[1] T. Shimazaki and Y. Asai, *J. Chem. Theory & Comp.*, 5, 136, (2009).

[2] T. Shimazaki and M. Kubo., *Chem. Phys. Lett.*, 503, 316, (2011).

[3] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quan. Chem.*, 109, 2677, (2009).

超球面探索法を用いた結晶構造予測の DFTB+ を用いた高速化

(和歌山大院・システム工¹, 和歌山大・システム工², 京大福井謙一研究セ³, 豊田理研⁴)

○時子山 宏明¹, 山門 英雄², 前田 理³, 大野 公一⁴

結晶構造予測にはいくつかの困難があり、例えば、多数の局所安定構造が存在する事、結晶を構成する分子が変形や結合の組み替えを起こし得る事等が挙げられる。我々は、周期的境界条件 (PBC) を用いた *ab initio* 計算と、2004 年に大野、前田によって開発された超球面探索 (SHS: scaled hypersphere search) 法¹⁾⁻³⁾を用いて、炭素 (Diamond, Graphite 等)^{4, 5)}や窒化ホウ素等についての結晶構造探索を以前報告した。ここで、超球面探索法とは、非調和的下方歪 (ADD) を辿ることで、固有反応座標 (IRC) 上の平衡構造 (EQ) と遷移構造 (TS) を自動的に探索する事ができる方法である。しかし、超球面探索法では非常に多くの勾配計算を行うため、*ab initio* 計算と組み合わせた場合には莫大な計算時間 (炭素の場合で約 1 年間、窒化ホウ素で約半年間) がかかってしまう。

そこで、本研究では *ab initio* 計算の代わりに、半経験的計算法である Density functional based tight-binding (DFTB)⁶⁾⁻⁸⁾を用いた。これにより、短期間 (炭素の場合、約 1 年間かかっていた計算が約 2 ヶ月間) で以前報告した 8 点の EQ を得ることができた。更に、計算時間の大幅な短縮によって探索範囲を限定する必要がなくなったため、以前の限定探索では見落とされていた新しい構造までも見つける事ができた。

【方法】

PBC を課した系への超球面探索法の応用では、原子座標だけでなく、格子ベクトルも含んだ $3(N + 3) - 6$ 次元空間を探索の対象とする。このとき、 N はユニットセル内の原子数である。本研究では、1 個の単位格子中に 4 個の炭素原子を置いた。また、DFTB 計算では Self Consistent Charge (SCC) オプションを使用した (SCC-DFTB)。SCC-DFTB 計算を用いた自動探索で得た各 EQ は、非経験的な DFT 計算に基づく構造最適化を行い、SCC-DFTB 計算が妥当な EQ を与えていることを確認した。DFT 計算において用いた汎関数と基底関数はそれぞれ M06L および STO-3G である。SCC-DFTB 計算は DFTB+ プログラムで、DFT 計算は Gaussian09 プログラムを用いてそれぞれ行った。

【結果と考察】

ランダムな初期構造から開始し、これまでに自動的に 11 個の EQ と 9 個の TS を見つけることができた。(図 1) 今回、EQ0 から TS2 を経由して EQ3 が見付き、TS0 又は TS1 を経由して EQ1 又は EQ2 が見つかっている。更に TS3 を経由して EQ7 として Rhombohedral Graphite、続いて EQ6 として Diamond や EQ8 として Hexagonal Diamond という実在する構造が見つかった。また、それ以外にも新しい構造が得られている。(EQ10 を除く全ての EQ は、M06L/STO-3G 計算でも EQ として構造最適化される事を確認している。)

以前、*ab initio* 計算と超球面探索法を組み合わせていた時には、計算時間の問題から、探索範囲をエネルギーの低い領域に限定せざるを得なかった。今回、半経験的な DFTB 計算を用いた大幅な高速化により探索範囲の限定を解除する事ができ、新しい構造をも見つける事ができた。今後はユニットセル内の原子数を増やした計算も行う予定でいる。

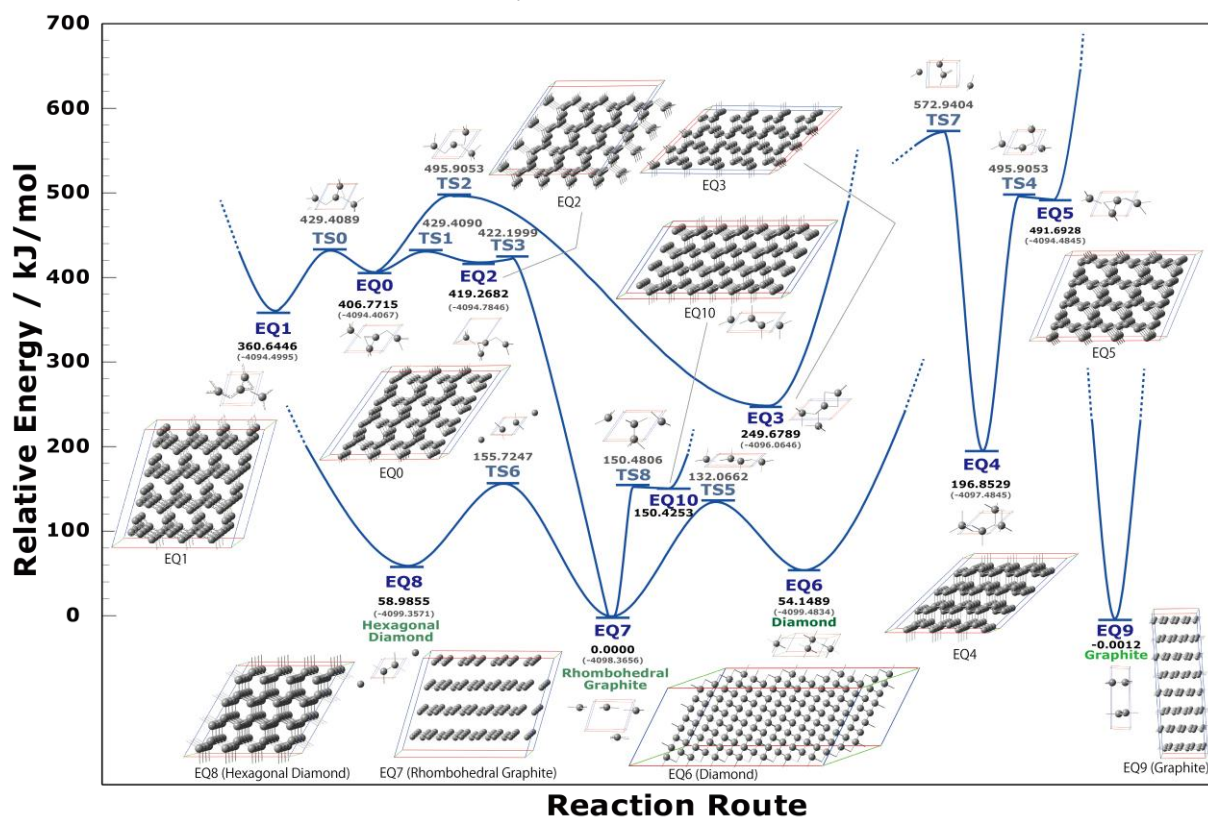


図 1 炭素原子が作る結晶構造の予測
(4C / unit; EQ0~EQ10, TS0~TS8)

縦軸は Rhombohedral Graphite を 0kJ/mol とした相対エネルギーで、横軸は反応座標 (構造変化) に対応する。また、EQ や TS について、炭素 4 原子の単位格子および周期性を考慮して a,b,c 軸に 3 倍原子を増やした図も参考のため併記している。

謝辞：本計算で、自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターの電子計算機を利用してあり、感謝する。

参考文献：

- 1) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277
- 2) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742
- 3) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8933
- 4) 山門、時子山、前田、大野、第 3 回分子科学討論会 **2009**、2P133
- 5) 山門、時子山、前田、大野、日本化学会第 90 春季年会、**2010**、3E1-42
- 6) B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(26), 5678
- 7) M. Elstner, T. Frauenheim, S. Suhai, and M. Karplus, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7260
- 8) M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai and E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 5149

講演番号 2E18

二つの反応方向をもつ鞍点における反応の決定性

(北大生命院¹, 北大電子研²)

○永幡 裕¹, 河合 信之輔¹², 寺本 央¹², Chun-Biu Li¹, 小松崎 民樹¹²

【序】化学反応において、分子の自由度が大きくなることによって生じる質的な変化は何か。統計力学に基づいた遷移状態理論では、ポテンシャル面の鞍点で曲率が負の方向に対して一次元の反応座標を定義し、それを元に化学反応を議論してきた。しかし、たんぱく質などの巨大な分子においては、ポテンシャル面の曲率が負の方向を $N(>1)$ 個持つ様な鞍点（以下ではこの鞍点をランク N サドルと呼ぶことにする。）が存在すると考えるのが自然であろう。Ar₇に関する数値実験[1]において、溶解温度付近で軌道がランク 2 サドル周辺に滞在する割合が増えることから、ランク 2 サドルと相転移との関係性が示唆されている。近年、ランク 1 サドルの力学系理論に基づいた遷移状態理論の研究が進められており、そのような成果をランク 2 サドルに拡張しようという試みがなされるようになってきた[2,3]。しかしながらランク 2 サドル以上の高次ランクサドルで生じ得る、質的に新しい、双曲型自由度間の共鳴と状態間遷移の可否を同定する多様体の関係については解明されていない。本講演では、構築したランク 2 サドルを有する 2 自由度のハミルトン系を用いて、調和近似下のサドル、非線形項による影響について説明した後、ランク 2 サドルにおける我々の研究について解説する。化学反応のポテンシャル面において、反応物領域と生成物領域の間には鞍点が存在し、その鞍点を越えられるかどうかによって反応のする/しないが決まる。以下では調和近似の場合、非調和項を入れた場合について説明し、そののちに我々の数値計算結果について述べる。

【調和近似下のサドル】モード間の非線形相互作用が無視できる場合には、基準振動座標 (q_1, \dots, q_N) と共役運動量 (p_1, \dots, p_N) とポテンシャル局面の曲率 α は固定点近傍で次のように書ける。

$$H_0 = \sum_{j=1}^N (p_j^2 + \alpha_j q_j^2) / 2$$

相互作用がないことから、各自由度は運動の積分が存在し、例えば $\alpha_j < 0$ のとき、軌道は図 1 の様に双曲線を描く。漸近線に沿った次のような座標 (ξ, η)

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{\alpha} \\ -1/\sqrt{\alpha} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p \\ q \end{pmatrix}$$

を導入すると、その符号で反応の可否を知ることができる。

【非調和性による影響】非線形項がある場合ハミルトニアンは作用角変数 (I, θ) $I = \xi\eta$, $\theta = \ln(\eta/\xi)/2$ を用いて次のように書ける。

$$H(I, \theta) = H_0(I) + V_\varepsilon(I, \theta)$$

Birkhoff-Gustavson 標準形を用いると、このハミルトニアンは共鳴のない場合作用だけに依存する座標系に変換することができるが、共鳴がある場合角変数に依存する項が残ってしま

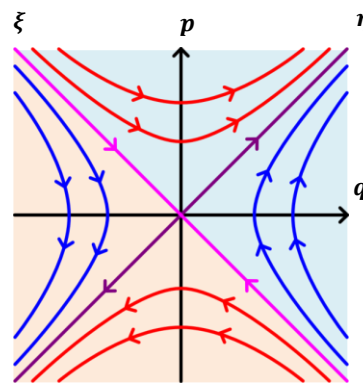


図 1 $\eta < 0$ ならば $t \rightarrow \infty$ で $q < 0$, $\eta > 0$ ならば $t \rightarrow \infty$ で $q < 0$. η の符号によって軌道の将来がわかる。

う。このため一般にはすべての自由度について大域的な運動の積分は存在しない。しかしながら、多項式展開を用いて標準形に正準変換を用いて変換すると、局所的な運動の積分を議論することができる。この変換後も調和近似と同様に反応の可否を議論することができることから、近年、遷移状態理論との関係がその幾何学的な性質の安定性と共に研究されてきた。序で述べたとおり、このようにして研究されてきたランク 1 サドルでの力学的な遷移状態理論のランク 2 への拡張は近年議論されるようになった[2,3]が、ランク 2 サドル以上の高次ランクサドルで生じ得る、質的に新しい、双曲型自由度間の共鳴と状態間遷移の可否を同定する多様体の関係については解明されていない。

【方法】 我々は状態間遷移を同定する余次元 1 の不変多様体の存在を確かめるため、2 自由度系の、ランク 2 サドルを有するハミルトン系（図 2 参照）を構築し、（低い摂動次数で標準形が破綻する）線形共鳴条件の有無によって遷移の可否を決める相空間構造がどのように変化するかを、数値的に解析した。具体的には<1>可積分的に振舞う原点遠方の漸近領域（例えば $q_1 = 5$ ）で、遷移の“未来”を同定している余次元 1 の不変多様体を軌道計算によって求め（“過去”を同定している余次元 1 の不変多様体も系の対称性より、この結果から数値的に求まる）<2>不変多様体が摂動項によってどの様に変形するかを、複数の軌道断面（例えば $q_1 = \text{一定}$ ）を取ることによって評価、<3>数値的に求めた不変多様体と（代数的量子化と呼ばれる方法を使って実装した）標準形で解析的に求めた不変多様体を固定点近傍で比較した。

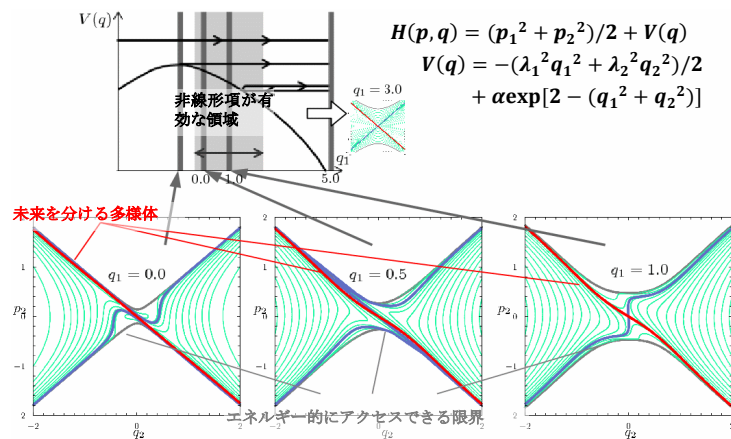


図 2 軌道断面と未来を分ける不変多様体

赤い線は数値的に抽出した未来を分ける余次元 1 の不変多様体を $q_1 = \text{一定}$ で見たときの断面。 $H(p, q)$ は構築したハミルトニアン、 $V(q)$ はポテンシャルエネルギー。各断面はエネルギー、 q_1 一定の (q_2, p_2) 断面。エネルギー $E = 10^{-2}$ 、パラメータが $\alpha = 0.1$, $\lambda_1 : \lambda_2 = 1 : 2$, $\lambda_1^2 + \lambda_2^2 = 1$ の時。赤、青、緑の線は漸近領域 ($q_1 \gg 1$) での不変量 $(p_2^2 - \lambda_2^2 q_2^2)/2 = \text{一定}$ で定義される不変多様体。

【研究結果】 構築したモデル系を用いた数値実験を通じて、遷移の可否を同定できる余次元 1 の不変多様体が（ランク 1 サドルにおける法双曲不変多様体から発する安定・不安定多様体と同様に）“共鳴”の有無に関わらず安定である可能性を示すことに成功した。双曲型自由度間では局所的には、周期的自由度を持つ必要はないため、必ずしも非線形相互作用が有効な領域を複数回経巡る必要はないことが起因していると考えられる。また先行研究とは異なり、ランク 2 サドルで分けられる 4 つの状態のうち 1 つから、他のいずれかに至る遷移の可否を同定できる余次元 1 の数値的に抽出した不変多様体が、双曲型自由度間の“共鳴”の有無に関わらず存在することを示すことに成功した。講演では、得られた多様体の標準形に基づいた解説について議論する予定である。

[1] N. Shida *Adv. Chem. Phys.* **130B**, 129-153 2005

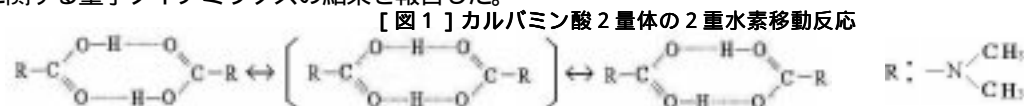
[2] G. S. Ezra and S. Wiggins. *J. Phys. A: Math. Theor.*, Vol. 42, No. 205101, p. 25, 2009

[3] G. Haller, *et al.* *Comm. Nonlinear Sci. Num. Simul*, Vol. 15, pp. 48-59, 2010.

化学反応におけるポテンシャルエネルギー曲面 の記述とモデル化

(名工大院工) 志田 典弘、石川 博敏

【背景・目的】我々は過去2年の本討論会で、カルバミン酸2量体(CAD)の2重水素移動反応(図1)に関する量子ダイナミクスの結果を報告した。



この系では、水素結合を有する2つの水素がそれぞれ反対側のカルバミン酸側へ移動する。そこで我々は、この系に対して内部座標($q_1 \sim q_4$)を用いた最小エネルギー曲面で4次元の反応曲面(図2)を定義し、時間依存のSchrödinger方程式を解き、その反応ダイナミクスを詳細に解析した。

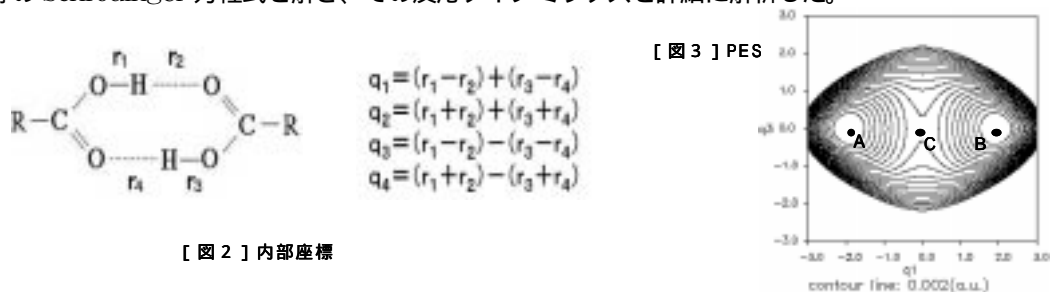


図3は、この反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を q_1, q_3 の関数として表したものである。ここで座標 q_1 は水素移動全体の進行度を表し、座標 q_3 は2つの水素移動の非同期性を表している。また図中の A, B はそれぞれ反応系と生成系に対応した2つの局所安定点を表し、C は鞍部点として定義される遷移状態を表している。これら3点は $q_3=0$ の直線上に並んでいるが、これらを直線的に結んだ A-C-B の経路は、2つの水素が同期しながら反対側に移動する反応経路に対応する。図4は、左側の局所安定点に局在化した量子波束の時間発展の様子である。これは、量子論に基づく実際の反応ダイナミクスに対応する。

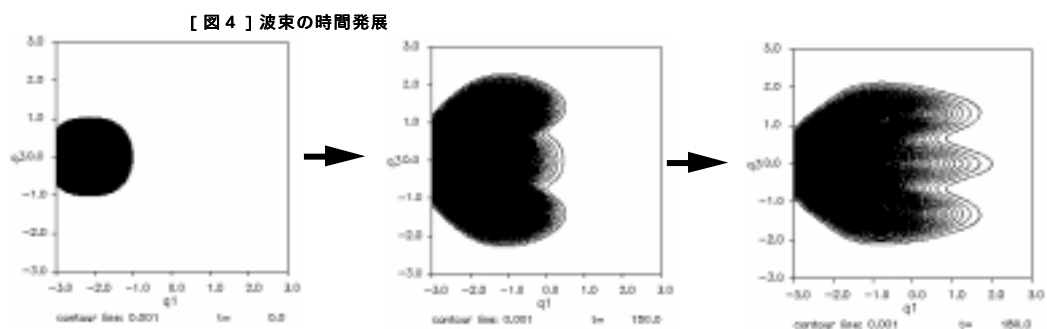


図4の量子波束が伝播する様子より、 $q_3=0$ の直線上の経路以外にも $q_3 = \pm 1.5$ 付近を経由する2種類の異なる反応経路が存在する事が見てとれる。しかしながらこれら2本の新しい反応経路は、これまでの反応経路の概念からは説明できない。本研究では、このような波束の振るまいが PES の形状によるものと考え、以下のモデル系を用いてこれら2本の新しい反応経路の詳細や由来を検討した。

【モデル系】

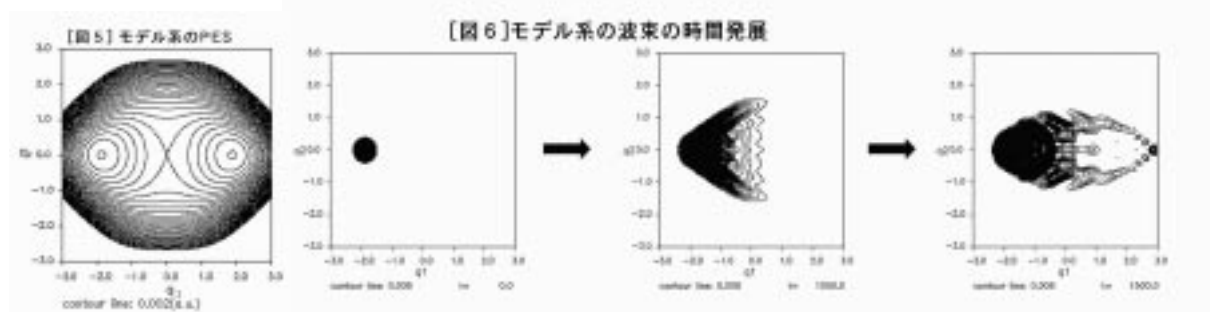
モデル系の解析には、右のような Hamiltonian を用いた;

$$\hat{H}(q_1, q_2) = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right] + V(q_1, q_2)$$

$$V(q_1, q_2) = \sum_i C_i q_1^{l_i} q_2^{m_i}$$

i	l_i	m_i	C_i
1	0	2	0.00100
2	0	4	0.00080
3	2	0	-0.00570
4	2	2	0.00320
5	2	4	-0.00028
6	4	0	0.00080
7	4	2	-0.00008
8	4	4	0.00003

図5はモデル系の PES を表わしたもので、定性的には図3と同じ2極小をもつ形状の PES であることが分かる。図6は、この系における量子波束の時間発展のスナップショットである。これを見ると図4と同じように、 $q_2=0$ と $q_2=\pm 1.4$ 付近の3ヶ所より量子波束が伝わっている様子が分かる。



しかしながらこの解析のみではこのような波束のふるまいがポテンシャル形状のみに由来しているのか、それとも量子効果、特にトンネル効果等に由来している特異な現象なのか判断がつかない。そこで同じモデル系に対して古典力学的なダイナミクスを計算した。この計算では、初期波束の中心点を初期座標とし、全エネルギーが等しく、運動量の方向のみがランダムに異なる質点を持つ系（図7）を沢山準備した。これらの総和がポスト初期波束となる。次にこれらの各系の質点の運動を、時間に対して数値積分することにより、各質点の時間発展を独立に求めた。このような計算を行うと、与えられた時間における各系の質点の運動の総和は、同じ時間におけるポスト波動関数となる。図8は、各系の質点が $q_1=0$ を通過した時にどのような q_2 座標を通ったかを、相対確率で表わしたものである。

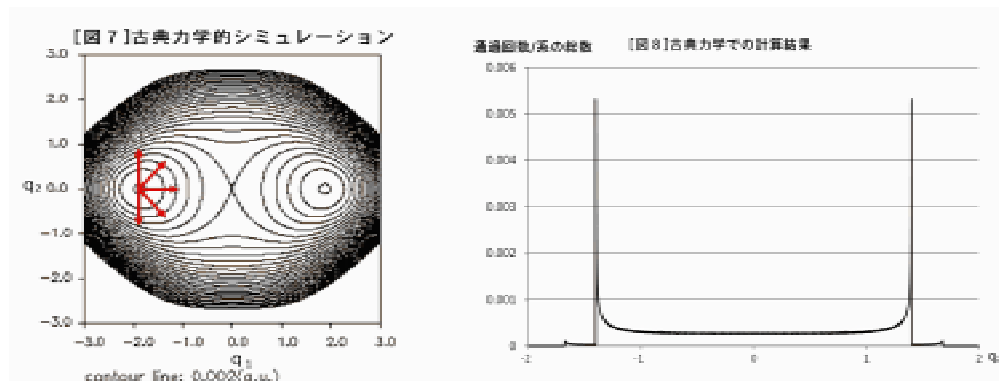


図8を見ると、 $q_2=\pm 1.4$ に鋭い2本のピークが存在することが解る。これは図6で見られた上下の2方向から大きく迂回しながら伝播する量子波束の振るまいに対応する。つまり図6で見られた波束の振るまいは、量子効果等に由来するものではなく、PESの形状に由来する普遍的なものであることが解った。

【考察】

何故、エネルギー的にも有利且つ経路的にも一番近道である直線的な経路ではなく、大きく迂回しながら伝播する経路が支配的になるのかについて、我々は次のように考えた。図7は2極小型の PES だが、座標原点から離れるにつれ2極小型が次第に歪んで行き、 q_1 や q_2 が大きな領域では、単極小型の PES の形状に近くなる。その結果、2極小型の PES を通る直線的な経路($q_2=0$)と、単極小型の部分に相当する $q_2=\pm 1.4$ 付近を回り込む経路が出現すると考えられる。

講演では、モデル系での数値解析の結果に加え、このような考え方の妥当性とその一般化の可能性を報告する。

反応経路自動探索法の有機金属触媒サイクルへの応用

○前田 理^{1,2}, 阿部 恵里花¹, 諸熊 奎治^{1,3}京大・福井謙一研究セ¹, 京大・白眉センター², エモリー大学³

【序論】これまでに様々な有機金属触媒サイクルの全貌が理論計算によって解明されてきた。一般的な理論計算では、実験で得られている生成物や中間体の情報をヒントにして計算者が触媒サイクル全体を予想し、対応する反応経路を計算する。通常、取り得るメカニズムはたった一つだけではないので、それぞれについて反応経路を計算し、障壁の高さを比較することにより、実際に起こっているメカニズムを特定できる。また、計算によって得られる遷移状態の構造から、位置特異的または立体選択的な反応設計において極めて有益な情報である軌道間相互作用や立体障害といった反応速度の支配因子を明らかにすることができる。

では、触媒サイクルの全貌をコンピュータで予測することはできただろうか？答えはNOであろう。これは、上述のように、計算者が触媒サイクル全体を予想する、という作業が不可欠であったためである。もし、この作業が必要なくなれば、コンピュータを「化学反応予測ツール」へと進化させることができる。そのためには、反応経路を自動探索できる方法が必要不可欠である。

近年、我々の研究によって、反応経路の自動探索が可能になってきた。特に、最近開発された人工力誘起反応 (Artificial Force Induced Reaction: AFIR) 法[1,2]では、A + B 型の合成反応経路を非常に効率良く自動探索することができる。本研究では、AFIR 法によって、有機金属触媒サイクルの全貌を自動予測することが可能であることを実証する。

【方法】AFIR 法では、反応物 A と B (C や D があっても良い) を人工力によって押し付け合うことによって、これらに反応を起こさせる。そのような人工力による反応において系が辿った経路から遷移状態構造と非常によく似た構造を抽出することができるため、その構造を真の遷移状態構造へ最適化し、そこから固有反応座標を計算することによって反応経路を得ることができる。

このとき、人工力の向きは AFIR 関数と呼ばれる特別な関数によって自動的に選択される。AFIR 関数は、ポテンシャルエネルギー曲面上に刻まれた反応物同士の分子軌道間相互作用の影響を浮き彫りにし、反応サイトを非常に効率良く検出できるよう設計されている。この点に関する詳しい議論は文献を参照されたい[2]。

触媒反応の多くは、金属原子または金属表面上において置換基や配位子同士が結びつくことによって進行する。つまり、金属原子または金属表面上での A + B 型合成反応経路を AFIR 法で自動探索すればよい。例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ という有機金属錯体では、 CH_3CH_2 基および四つの CO 配位子を反応物 A または B と考え、 CH_3CH_2 基

-CO 配位子間および CO 配位子-CO 配位子間に AFIR 法を適用すればよい。金属中心への反応物の吸着は通常の二分子反応と同様に AFIR 法で扱った。

【結果】例として、 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ が触媒、 CO 、 H_2 、および、 C_2H_4 が反応物、という触媒反応系を扱った。AFIR 法による反応経路自動探索は、B3LYP/6-31G 計算で行った。まず、 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ への反応物の吸着を AFIR 法で系統探索した。次に、得られた触媒-反応物錯体内の置換基、配位子同士の反応経路を AFIR 法で全て調べた。得られた経路の中で最も障壁の低いものが与える中間体を選択し、同様の作業をその中間体に対して行った。この作業を $\text{HCo}(\text{CO})_3$ が再現するまで繰り返した。

最終的に、36 本の独立した素反応経路を得た。これらを得るのに要した計算時間は、4 CPU (24 core) の資源を用いて 3 日程度であった。36 本全てを示すスペースはないので、エネルギー的に最も有利な経路のみを図 1a に列挙する。図 1a の構造とエネルギーは、B3LYP/6-31G 計算の結果をもとに、B3LYP/6-311++G(2df,2p)//6-31G* で再検討した結果である。

図 1a をそのまま触媒サイクルに起こすと図 1b が得られる。この触媒反応は、ハイドロホルミレーションと呼ばれ、工業的に盛んに利用されている[3]。その生成物はアルデヒドであり、さらに、図 1b は有名な Heck-Breslow 機構[4]と一致する。また、36 本の中には全ての副生成物への反応経路も含まれる。従って、まだ一例ではあるが、AFIR 法による自動探索によって有機金属触媒サイクルの全貌を自動的に暴き出すことができた、と結論することができる。

[1] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102. [2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, ASAP. [3] Hebrard, F.; Kalck, P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272. [4] Torrent, M.; Solà, M.; Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439.

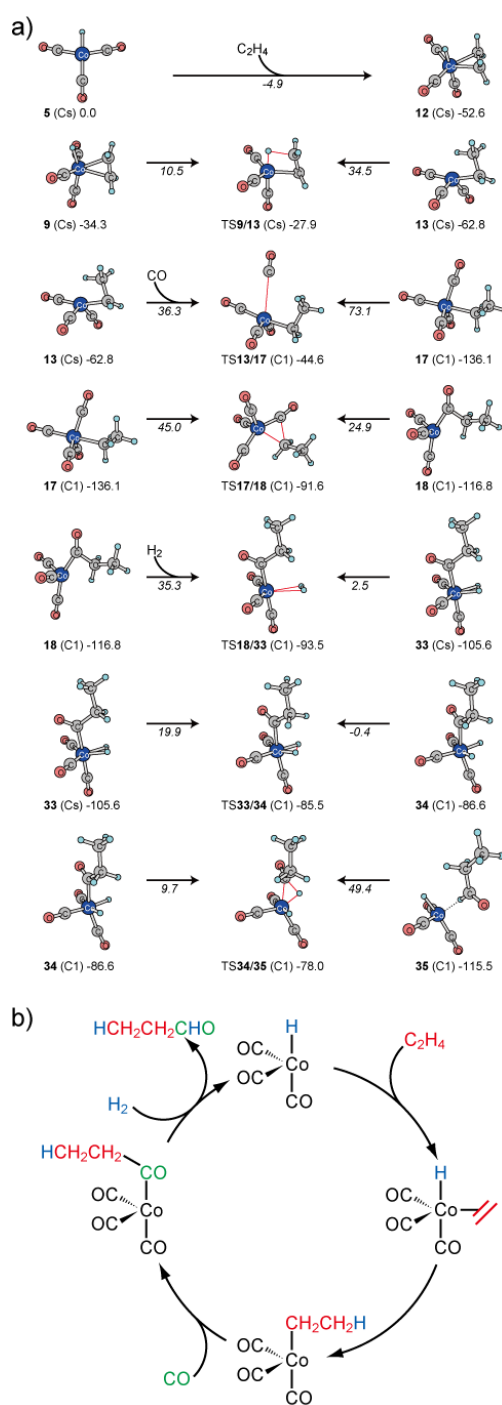


図 1、(a) AFIR 法による反応経路自動探索によって得られた経路の中で最もエネルギー的に有利なものリストと (b) それらに基づく触媒サイクル。ゼロ点補正を含むエネルギー値が各構造の下に kJ/mol で示されている。矢印の下の数字は 403.15 K, 200 atm における (調和近似、理想気体を仮定したときの) $\Delta\Delta G$ 値。