

量子モンテカルロ法を用いた高精度振動状態理論の開発

横浜市大院・生命ナノ 小野寺 理恵, 北 幸海, 立川 仁典

1. 序論および研究目的

分子軌道計算に代表される第一原理計算により、分子の平衡構造や反応経路の探索、そして分子振動解析等を行うことが可能である。しかし従来の第一原理計算では原子核を古典的に取り扱っているため（点電荷近似）、プロトン等の質量が軽く量子性が大きい粒子を含む系を適切に解析する事は困難である。例えば、 H_3O_2^- , N_2H_7^+ 等に対しては、従来の第一原理計算では安定構造を定性的にすら再現することができない [1-4]。また分子振動解析においても、一般的に用いられる調和振動子近似では、振動数を過大評価してしまうことが知られている。これは、ポテンシャルの非調和性が無視できないためであり、その影響は水素結合系においては特に顕著に現れる。そのためポテンシャルの非調和性が顕著に現れる系においても、その分子振動数を精密に評価可能な振動状態理論が必要不可欠である。非調和性が大きい系においても、精密な分子振動解析を行うためには、非調和性を考慮したポテンシャル曲面上で原子核の Schrödinger 方程式を精密に解く必要がある。

そこで本研究では、非調和性の大きい系に対しても精密な分子振動解析が可能な、新しい振動状態理論の開発を目的に研究を行った。開発した手法は、量子モンテカルロ (QMC) 法に基づいている。QMC 法は原子や分子そして固体に対する Schrödinger 方程式を解く手法として、現在最も高精度な第一原理法の一つである。本発表では、開発した手法の有効性の検証するために実行した水素分子の解析結果について報告を行う。

2. 方法

系の試行波動関数を Ψ_T とした時、ハミルトニアン \mathcal{H} の期待値 $E[\Psi_T]$ は

$$E[\Psi_T] = \frac{\int \Psi_T^* \mathcal{H} \Psi_T dx}{\int \Psi_T^* \Psi_T dx} = \frac{\int |\Psi_T|^2 E_L dx}{\int |\Psi_T|^2 dx} = \langle E_L \rangle_{|\Psi_T|^2} \quad (1)$$

で表される。ここで最後の等式では、局所エネルギー $E_L (\equiv \Psi_T^{-1} \mathcal{H} \Psi_T)$ の $|\Psi_T|^2$ の重み付き平均として、 \mathcal{H} の期待値を算出する事を意味している。QMC 法の 1 つである変分モンテカルロ (VMC) 法は、変分パラメータを含む Ψ_T を仮定し、乱数を用いた数値積分 (モンテカルロ積分) によって (??) 式の評価を行う手法である。

一方、拡散モンテカルロ (DMC) 法は、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用して、任意の初期試行波動関数を基底状態へと射影する方法である。DMC 法では、VMC 法と比較して遥かに高い精度で物理量の解析が可能となる。

3. 計算の詳細

本研究で開発した手法の精度を検証するため、典型的な等核 2 原子分子である H_2 分子の分子振動解析を行った。原子核の感じるポテンシャルエネルギーは、分子軌道計算プログラム

Gaussian03 を用いて算出し (CISD/aug-cc-pVTZ)、その結果を最小二乗法を用いて Morse 関数にフィッティングした。振動の基底状態および第一励起状態に対する試行波動関数としては、調和振動子の固有関数

$$\Psi_0(R) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-\alpha(R - R_0)^2/2) \quad (2)$$

$$\Psi_1(R) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} (R - R_0) \exp(-\alpha(R - R_0)^2/2) \quad (3)$$

を用いた。ここで α , R_0 は変分パラメータ、 R は原子核間距離である。 α , R_0 の初期値はフィッティングした Morse 関数の平衡核間距離、およびその 2 階微分値から決定し、さらに VMC 法では変分原理に基づいてパラメータの最適化を行った。

4 . 結果と考察

開発した手法の有効性を検証するため、VMC 法および DMC 法を用いて、 H_2 分子の零点振動エネルギー (ZPE) および第一励起エネルギー (ΔE_1) の解析を行った。Table 1 に、VMC 法と DMC 法による ZPE と Morse ポテンシャル上の厳密解 (Exact) の値を示す。VMC 法は、厳密解と比較して 20cm^{-1} ほど大きなエネルギーを与えた。一方、DMC 法によるエネルギーは厳密解と誤差の範囲で一致しており、その理論的精度は厳密解と同等である事がわかる。Table 2 に、VMC 法と DMC 法による ΔE_1 と Morse ポテンシャル上の厳密解 (Exact) の値を示す。VMC 法による ΔE_1 は厳密解と比較して 160cm^{-1} ほど過大評価しているが、DMC 法によりその誤差は大きく改善している事がわかる。DMC 法における約 40cm^{-1} の誤差は、励起状態計算において用いた節固定近似の寄与、そして励起状態では節で隔てられた領域が同一の変分原理を満たさない事に起因している。これを解決するためには、より精密な試行波動関数を用いる必要がある。そこで本研究では、調和振動子の固有関数を用いた基底関数展開により、振動励起状態の試行波動関数の精密化を行った。これらの結果と最適化アルゴリズム等の詳細については当日発表を行う。

Table 1 Zero point energy (ZPE) of H_2 molecule

	ZPE [cm^{-1}]
VMC	2285.3(2)
DMC	2266.6(1)
Exact ^[5]	2266.6

Table 2 First excitation energy (ΔE_1) of H_2 molecule

	ΔE_1 [cm^{-1}]
VMC	4489.4(2)
DMC	4368.1(1)
Exact ^[5]	4325.6

References: [1]A. B. McCoy, X. Huang, S. Carter, and J.M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **123**, 064317 (2005). [2]K. Suzuki, M. Shiga and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008). [3]H. Ishibashi, A. Hayashi, M. Shiga and M. Tachikawa, *ChemPhysChem*, **9**, 383 (2008). [4]Y. Kita and M. Tachikawa, *Chem. Lett.* **38**, 1156 (2009). [5]P. M. Morse, *Physical Review*, **34**, 57 (1929).