

第一原理経路積分インスタントン法の開発

(分子研^{*}、金沢大理工^{**}) ○河津 励^{*,**}、三浦伸一^{**}

Development for the ab initio path integral instanton method

(IMS^{**}, Kanazawa Univ.^{**}) ○Tutomu Kawatsu^{*,**}, Shinichi Miura^{**}

【序】水素原子等のトンネル現象は、アンモニアの反転運動やメチル基の回転運動等によく知られている。このようなトンネル現象による状態間のカップリングはトンネル分裂としてマイクロ波吸収などで直接観測されている。トンネル分裂を計算する手法の一つとして、経路積分インスタントン法[1]が知られている。経路積分の計算手法として、離散化した虚時間スライスの分子構造等のポテンシャルを独立に計算し、時間スライス間は調和的に相互作用している離散化経路積分法が研究されており、そのポテンシャルを用いたサンプリングから分配関数を計算する経路積分分子動力学法や経路積分モンテカルロ法が知られている。この離散化経路積分法を用いてインスタントン法を実装する手法が Althorpe らによって開発された[2]。我々は彼らの方法を踏襲しつつ、独自に離散化経路積分インスタントン法のプログラム開発と発展を行っている[3]。本研究では、量子化学計算とインスタントン法を結合した第一原理経路積分インスタントン法を提案し、モデル計算を実施した。

【計算】インスタントン法によるトンネル分裂計算では、Fig.1 に見られるような対称二重井戸問題において最も理論的にクリアな表式を与えるため、現状ではこの問題に限定した開発を行っている。テスト用のモデル系としては、この問題で最もよく知られているアンモニア傘反転運動を主に用いており、そのほかにいくつかの比較的小規模な分子系についても取り扱っている。対称二重井戸問題の解法は非対称なポテンシャルのケースには直接応用できないが、メチル基回転のような対称三重井戸問題に対しても、3つの二重井戸を仮定することで近似的に応用できる。

我々のプログラムは MPI で虚時間スライスのポテンシャル計算の単位で並列化されており、各プロセスが独立に動く量子化学計算ソフトウェア GAMESS を呼び出して、計算を行う仕様になっている。そのため、本体のプログラムの並列度とは別に GAMESS の並列化も合わせて扱うことができる。

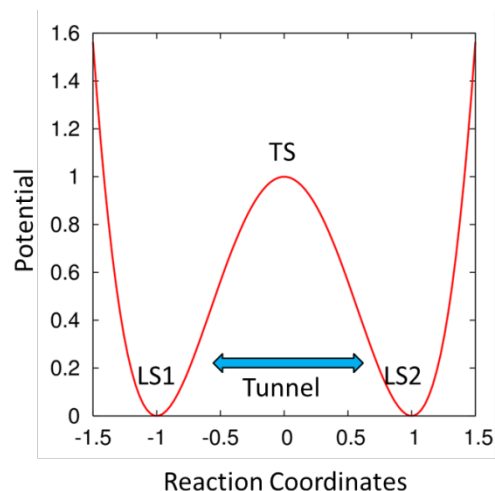


Fig.1. Double-well model.

【結果と考察】大量の構造サンプリングが必要な分子動力学法やモンテカルロ法とは異なり、インスタントン法では一度の構造最適化のみを行う。そのため、比較的成本の高い量子化学計算の方法や大きな基底関数を用いることができる。アンモニア系を用いた詳細なテストでは、基底状態や遷移状態の構造および遷移状態のポテンシャルバリアを正しく再現できるレベルの量子化学計算の方法を選ぶことで、実験値に近いトンネル分裂を再現でき、逆にそれらを再現しない計算方法の組み合わせでは不十分であることがわかった。これは二重井戸のトンネルの問題がバリアの高さとその幅に依存しているためであると考えられる。

一方、トンネル現象はトンネルする原子の質量に強く依存するが、これは原子の座標を原子質量の平方根で重みづけした座標系を用いることで、上記のバリア幅の伸び縮みの一部として考えると都合が良い。この座標を用いて考えると、同じ断熱ポテンシャルを持つ同位体分子同士の違いが主にトンネル距離の違いとして説明でき、その距離に伴いトンネル時間も伸び、トンネル分裂も減少することが確認できた。計算した一次元トンネル経路(インスタントン)とトンネル距離 S_{M+1} の同位体効果による違いを Fig.2 に示した。水素を同位体置換した ND_3 はノーマルのアンモニア分子 NH_3 比べて傘反転のトンネル距離が 25%ほど長く、トンネル分裂は 1/16 ほどになる。窒素を置換した $^{15}\text{NH}_3$ でもわずかにトンネル距離が長くなり、5%ほどトンネル分裂が小さくなった。これらのトンネル分裂の間の比率は実験値をよく再現している。

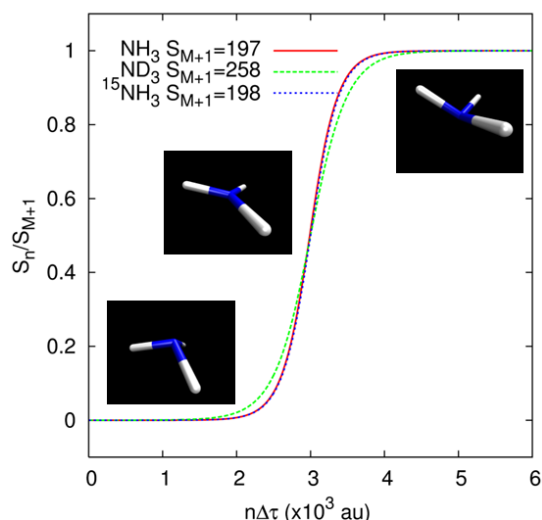


Fig.2. One-dimensional mass-weighted tunnel path among different atomic weight.

[1] Mil'nikov G V and Nakamura H 2001 *J. Chem. Phys.* 115 6881.

[2] Richardson J O and Althorpe S C 2011 *J. Chem. Phys.* 134 054109.

[3] Kawatsu T and Miura S *J. Phys. Conf. Ser.* in press.