

量子モンテカルロ法を用いた多原子分子の非調和振動解析

(横浜市大院・生命ナノ) ○藤岡 蔵、北 幸海、立川 仁典

Anharmonic vibrational analysis of polyatomic molecules
with quantum Monte Carlo method

(Yokohama City University) ○ Osamu Fujioka, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【序論】 第一原理計算における分子の構造解析及び振動解析は、赤外・ラマン分光法により得られた振動スペクトルを帰属する際に必要不可欠な解析手法であり、分子構造の決定に重要な役割を担っている。しかしながら、一般的に良く用いられる基準振動解析では、振動ポテンシャルに調和近似を用いるため、ポテンシャルの非調和性や振動モード間のカップリング等を見逃してしまう。特に、水素を含む系に対しては、そのような問題から振動数を誤って評価してしまう問題が知られている^[1-3]。このような問題を解決するために、当研究室ではこれまでに、量子モンテカルロ (QMC) 法の一つである Reptation Monte Carlo (RMC) 法^[4]に、Multi-Product (MP) 展開法^[5]を組み合わせた、新しい量子モンテカルロ法 (RMC+MP 法) の開発を行ってきた^[6]。本研究では、ポテンシャルの非調和性と振動モード間のカップリングを精密に考慮した高精度振動状態解析を実現することを目的に、RMC+MP 法による振動状態解析の精度検証を行った。具体的には、多原子分子の代表例である H₂O 分子とその同位体である D₂O、HOD 分子、H₂CO 分子の振動状態へ RMC+MP 法を適用し、基本振動数、回転定数の計算、及び存在確率密度の解析を行った。

【計算方法】 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 Ψ_T に虚時間プロパゲータを作用させることにより、系の正確な固有状態 Ψ_0 を抽出する。仮想的な分配関数 ($Z_0 \equiv \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \Psi_T | e^{-\beta \hat{H}} | \Psi_T \rangle$) を導入し (ここで β は虚時間、 \hat{H} はハミルトニアンである)、十分長い虚時間発展 ($\beta \rightarrow \infty$) を行うことで、原理上、系の正確な波動関数とエネルギー固有値を求めることができる。RMC 法では、分配関数中の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分配関数を用いる。例えば、RMC 法の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。

$$Z_0 = \int \cdots \int \Psi_T(q_0) \left[\prod_{i=0}^{N-1} g(q_i, q_{i+1}; \Delta\tau) \right] \Psi_T(q_N) \times \prod_{j=0}^{N-1} e^{-\frac{\Delta\tau}{2} \{\varepsilon(q_j) + \varepsilon(q_{j+1})\}} dq_0 \cdots dq_N \quad (1)$$

ここで N は虚時間プロパゲータの分割数、 $\Delta\tau (= \beta/N)$ は虚時間ステップを表す。式 (1) の g は $|\Psi_T|^2$ に従う分布を生成する短時間プロパゲータ、 $\varepsilon(q) \equiv \Psi_T^{-1}(q) \hat{H} \Psi_T(q)$ で表される局所エネルギーを含む項は、生成したパス $\{q_0, q_1, \dots, q_N\}$ の重み因子である。また、十分長い虚時間発展後のパスの中央 ($q_{N/2}$) は正確な分布 $|\Psi_0|^2$ に対応することから、存在確率密度等のハミルトニアンと非可換な物理量の解析が可能となる。

【計算の詳細】 本研究では、分子の振動回転ハミルトニアンとして Watson ハミルトニアン [7] を用いた。多次元ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) は、分子軌道計算プログラム Gaussian09 を用いて、H₂O 分子に対して CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベル、H₂CO 分子に

対しては MP2/cc-pVTZ レベルで算出した。QMC 計算における試行波動関数には、平均場近似に対応する以下の Vibrational self-consistent field(VSCF) 形式と、

$$\Psi^{\text{VSCF}}(\mathbf{Q}; \mathbf{C}, \alpha, \mathbf{Q}_c) = \prod_{i=1}^v \left(\sum_{n=0}^{N_{\text{basis}}^{(i)}} c_n^{(i)} \varphi_n^{(i)} \right), \quad \left(\varphi_n^{(i)} = N_n^{(i)} H_n^{(i)} \exp\left(-\frac{\alpha_n^{(i)}(Q_i - Q_c^{(i)})^2}{2}\right) \right) \quad (2)$$

VSCF 配置の線形結合をとった Vibrational configuration interaction(VCI)形式 ($\Psi^{\text{VCI}} = \sum_{j=1}^{N_{\text{CSF}}} c_j \Psi_j^{\text{VSCF}}$) の2種類を用いた。ここで式(2)の $N_n^{(i)}$ 、 $H_n^{(i)}$ はそれぞれ規格化因子、エルミート多項式を表す。本研究では VSCF 波動関数に対して展開係数 $c_n^{(i)}$ 、軌道指数 $\alpha_n^{(i)}$ 、基底関数中心 $Q_c^{(i)}$ を、VCI 波動関数に対して CI 係数 c_j を変分パラメータとし、線形最適化法^[8]により最適化した。

RMC+MP 計算では全虚時間長 $\beta = 3.0 \times 10^{-3}$ [1/K] の虚時間発展シミュレーションを行った。このとき、虚時間プロパゲータには12次の Multi-Product 展開を用いた。物理量の解析方法について、全エネルギーは mixed estimator に基づく期待値を算出した。

【結果と考察】 Table 1 に、基準振動解析 (NMA) と初期試行波動関数を VCI 波動関数とした RMC+MP 計算 (RMC_VCI) による同位体を含む水分子の基本振動数と対応する実験値^[9]を示す。また H₂O 分子の文献値として、Yagi らが開発した Dircet VCI 法による計算値^[10]と実験値からの平均絶対誤差 (MAD) を示した。

H₂O 分子に関して、NMA による基本振動数は実験値を大きく過大評価しており、その MAD は 137cm⁻¹ と大きな値になった。一方、ポテンシャルの非調和性と振動モード間のカップリングをより精密に取り込める RMC+MP 法を適用することで、基本振動数は大きく改善し、MAD は約 3cm⁻¹ となった。また、D₂O、HOD 分子のような同位体分子に対しても、RMC+MP 法を適用することで、基本振動数の実験値をより定量的に再現することが分かった。他の分子の計算結果や詳しい解析結果については、口頭発表にて報告する。

Table 1: Fundamental frequencies for water molecule including isotopes[cm⁻¹]

Molecule	Method / mode	HOH bend.	OH sym. stretch.	OH asym. stretch.	MAD
H ₂ O	NMA	1641	3838	3942	137
	RMC_VCI	1591(1)	3662(1)	3753(1)	3(1)
	Direct VCI[10]	1604	3666	3745	9
	Expt.[9]	1594.59	3657.05	3755.97	—
Molecule	Method / mode	DOD bend.	OD sym. stretch.	OD asym. stretch.	MAD
D ₂ O	NMA	1200	2767	2888	72
	RMC_VCI	1175(1)	2676(1)	2785(1)	3(1)
	Expt.[11]	1178.33	2671.69	2788.02	—
Molecule	Method / mode	HOD bend.	OD stretch.	OH stretch.	MAD
HOD	NMA	1437	2826	3892	106
	RMC_VCI	1401(1)	2725(1)	3709(1)	2(1)
	Expt.[12]	1403.3	2723.66	3707.47	—

[1] K. Yagi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **113**, 1005 (2000). [2] K. Yagi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **127**, 034111 (2007). [3] A. B. McCoy, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 064317 (2005). [4] S. Baroni, *et al.*, *NIC Series*, **10**, 75 (2000). [5] S. A. Chin, *et al.*, arXiv:08009.0914v2 (2009). [6] Y. Kita, *et al.*, In preparation. [7] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968). [8] U. Toulouse, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 084102 (2007). [9] D. F. Smith, Jr., *et al.*, *Spectrochimica Acta*, **28A**, 474 (1972). [10] K. Yagi, *et al.*, *Theo. Chem. Acc.* **118**, 681 (2007). [11] W. S. Benedict, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **21**, 1301 (1953). [12] W. S. Benedict, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **3**, 660 (1953).