

(科技団・産総研・奈良女子大理) ○太田靖人・太田浩二・衣川健一

【序】原子核の量子効果は様々な現象において重要な役割を果たしている。例えば水素等の軽原子を含むクラスターの運動や水素結合系におけるプロトントンネリング、固体中の水素拡散・水素吸蔵、量子結晶・量子液体の相転移・相分離ダイナミクスなどが挙げられる。

最近、Cao と Voth らは経路積分セントロイド分子動力学(CMD)法と呼ばれる量子ダイナミクス理論計算法を提案した^[1]。この方法は量子統計力学におけるファインマン経路積分形式に基づいて構築され、多自由度系の量子ダイナミクスの解析を容易に行うことができる。本研究ではこの CMD と第一原理分子軌道計算を結合した ab initio CMD 法と呼ばれる方法を開発した。今回はこの ab initio CMD 法を水素分子およびフッ化水素分子の振動ダイナミクスに応用し、得られた結果を ab initio 古典分子動力学計算および厳密に量子論的な結果と比較した。

【理論】二原子分子系の振動運動を記述するハミルトニアンは

$$H_{\text{vib}}^{(l)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)$$

と書ける。ここで μ は換算質量、 r は相対座標ベクトルの絶対値、 l は回転量子数、 V は原子間相互作用ポテンシャルを表す。本研究では振動運動のみに着目するので、 $l=0$ とした。この $H_{\text{vib}}^{(0)}$ で定められた系に対する CMD の運動方程式は

$$\mu \frac{d^2 R_c}{dt^2} = \frac{\int \dots \int \prod_{j=1}^P dr^{(j)} \delta(R_c - R_0) \left(\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial V(\{r^{(j)}\})}{\partial r^{(j)}} \right) \exp[-\beta S(\{r^{(j)}\})]}{\int \dots \int \prod_{j=1}^P dr^{(j)} \delta(R_c - R_0) \exp[-\beta S(\{r^{(j)}\})]}$$

$$S(\{r^{(j)}\}) = \sum_{j=1}^P \frac{\mu P}{2\beta^2 \hbar^2} (r^{(j)} - r^{(j+1)})^2 + \frac{1}{P} V(\{r^{(j)}\}) \quad R_0 = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P r^{(j)}$$

となる。ここで、 P は虚時間に沿って離散化した点の数、 $r^{(j)}$ は P 個に分割された虚時間の j 番目の相対座標、 R_c はセントロイド変数を表す。上の CMD 運動方程式を数值的に解くことによりセントロイドトラジェクトリーを計算した。電子状態計算には GAMESS ソフトウェアを用い、Hartree-Fock/6-31G レベルの電子波動関数から実の force を各ステップで計算した。得られたトラジェクトリーからセントロイド位置自己相関を求め、これを用いて近似的な量子自己相関関数およびスペクトル密度を計算した。

【結果】

水素分子への応用結果を図 1 に示す。図 1 A は 200K におけるスペクトル密度において、ab initio MD、ab initio CMD、および核のシュレディンガー方程式の解を求めることによって計算した厳密な量子化の結果を比較したものである。ピーク位置はそれぞれ、 4641cm^{-1} 、 4473cm^{-1} 、 4414cm^{-1} である。古典計算と厳密計算の差は 273cm^{-1} であり、水素分子の振動の顕著な量子効果を反映している。また古典計算と CMD 計算の差は 168cm^{-1} であり、CMD 計算は大

幅に厳密計算の結果に近づいていることがわかる。図 1 B はスペクトル密度のピーク位置の温度変化を示している。古典計算では温度の増加と共にスペクトルのピーク位置がレッドシフトしている。これは温度の増加に対しポテンシャルの非調和効果が大きくなるためである。一方、CMD 計算ではスペクトルのピーク位置が温度の増加と共にブルーシフトしている。これは高温極限で CMD 計算が古典計算に急激に漸近していく様子を示している。

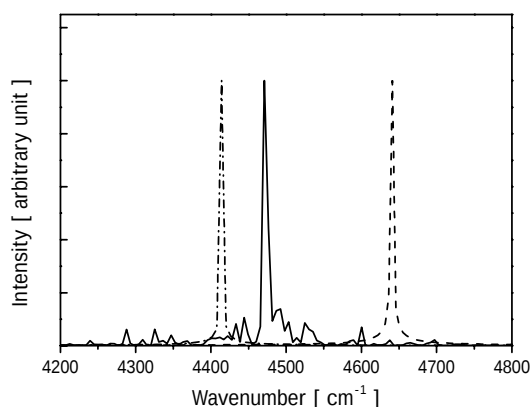


図 1 A 水素分子の 200 K におけるスペクトル密度。
- - - : 厳密計算、—— : ab initio CMD、- . - : ab initio MD

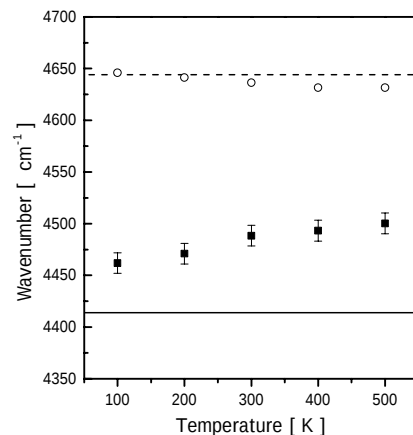


図 1 B 水素分子のスペクトル密度の温度依存性。
—— : 第一励起振動周波数、- - - : 調和周波数、
○ : ab initio MD、■ : ab initio CMD

フッ化水素分子への応用結果を図2に示す。図2A は100 K における位置自己相関関数の比較を行ったものである。厳密計算で得られた相関関数の振幅が古典 MD 計算で得られたものよりかなり大きいのがわかる。また、CMD 計算の振幅は厳密計算で得られた振幅と同程度であり、全体的な振る舞いが非常によく似ている。図2B は100 K におけるスペクトル密度を示す。厳密に量子論的な計算から得られたスペクトルのピーク位置は 3983 cm^{-1} 、ab initio CMD 計算では 4020 cm^{-1} 、ab initio MD 計算では 4133 cm^{-1} であった。厳密計算と古典 MD 計算の差は 150 cm^{-1} であり、フッ化水素分子の振動運動の顕著な量子効果を示している。また、CMD 計算と古典 MD 計算の差は 113 cm^{-1} であった。これらの結果から CMD は今回の非調和系に対し厳密に量子論的な計算を非常によく再現することがわかった。

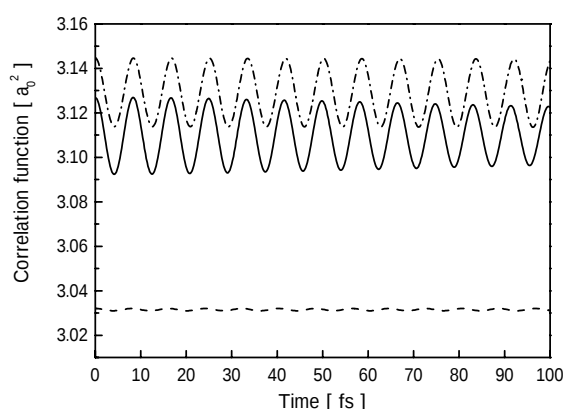


図 2 A フッ化水素の 100 K における位置自己相関関数の比較。
- - - : 厳密計算、—— : ab initio CMD、
- . - : ab initio MD

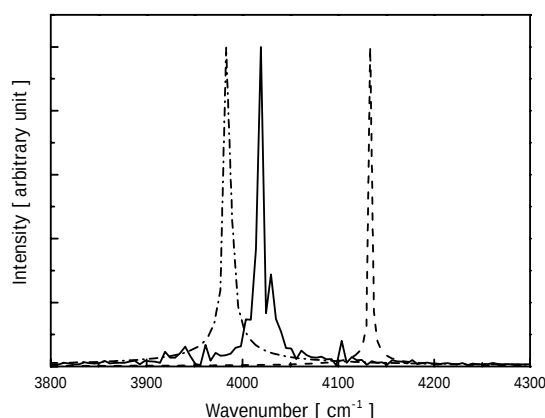


図 2 B フッ化水素の 100 K におけるスペクトル密度。
- - - : 厳密計算、—— : ab initio CMD、
- . - : ab initio MD

【謝辞】 科学技術振興事業団計算科学技術活用型特定研究開発事業からの支援に感謝する。

【参考文献】 [1] J. Cao and G. A. Voth, J. Chem. Phys. **100**, 5093 (1994).