

電子と核の波束理論：
ポテンシャル面信仰は超克できるか/すべきか？

(京大院理) 安藤 耕司

【序】

いわゆる化学的精度のポテンシャルエネルギー面を構築し、その上での核配置の振舞いを調べれば、化学の問題の多くは解決可能であるとする考え方は、現代では広く浸透している。その主な課題は、ポテンシャル面計算の精度と効率を向上させること、その上での核配置の動力学を適切に、必要に応じ量子効果や非断熱遷移も取り入れて計算することの2点に集約される。(統計分布や静的経路、縮約自由度の挙動を調べることを含む。) これらの技術的課題を解決していくことで、いわゆる *in silico* 数値実験の信頼度が向上し、得られた結果を土台として、新しい化学概念や描像が帰納される可能性が拓けると期待できる。

上記のシナリオは、断熱近似に基づくポテンシャルエネルギー概念に立脚している。そこでは、電子の動きを実時間で追うことはせず、電子波動関数は核配置の動きに瞬時に(断熱的に)追従するとする。断熱近似からの外れは非断熱結合行列要素で表され、断熱状態間の混合をやはり瞬時に引き起こすと考える。これは、電子と核の質量比が3桁以上離れているために、多くの場合に良い近似となっている。我々は、この枠組みを超えた分子描像を探求し、そこに新しい科学を創出する可能性を模索している。近年におけるそのような一連の試みを、以下の4項目に沿って紹介する。

【局在電子波束による化学結合の記述】

核の量子波束シミュレーションでは、Gauss型波束がよく用いられる。これを電子系に拡張しようとすると、電子波動関数の反対称性の扱いが問題となる。我々は、分子軌道法よりも原子価結合(VB)法が局在波束の描像と相性が良いと考え、中心位置と幅が可変のGauss波束をPerfect-Pairingスピン結合させた試行波動関数による化学結合の記述を試みた[1]。図1は、LiHの1重項と3重項のポテンシャル曲線と、波束の概形を示す(右下は通常のみ分子軌道)。運動方程式(Green関数)法と類似のアイデアで励起エネルギーを計算する方法についても紹介する。

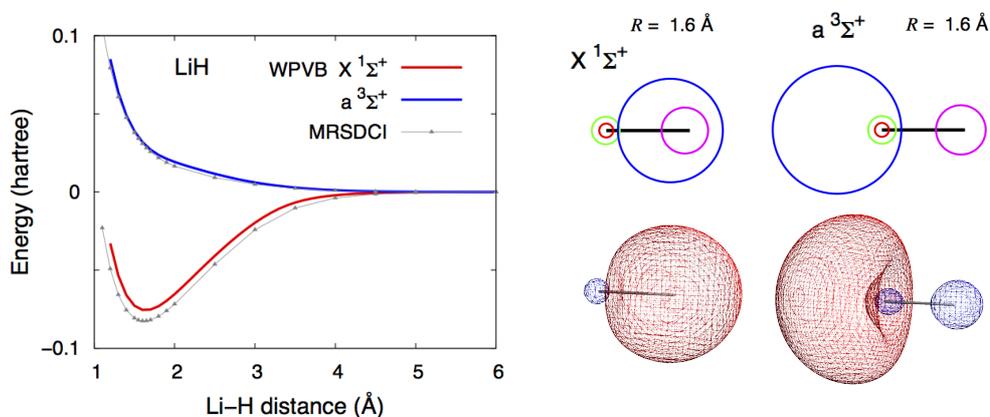


図1: LiHのポテンシャルエネルギー曲線と波束の概形。

(WPVB=Wave Packet Valence Bond. MRSDCI=Multi-reference Single and Double Excitations Configuration Interaction.)

【電子-核波束による分子動力学シミュレーション】

まず、核波束のシミュレーションを紹介する。手法の特徴の一つは、従来の thawed Gaussian 法とは異なり、シンプレクティック形式による安定な時間発展が得られる点である。応用では、水中の水素結合組み換えにおいて、分子の面外方向の波束幅が顕著に増大することを見出した[2]。これは、ゼロ点準位とポテンシャル障壁とが拮抗する「断熱的プロトン移動」と類似の機構を示す。動径分布関数は、波束による期待値をとることで、ピークの相対強度や幅において実験との一致が顕著に改善されることも判明した。次に、前項の電子波束と核波束を組み合せ、液体水素のシミュレーションを実装した[3]。(ただし、現段階では電子波束については断熱近似を用いている。) これにより、25 K以下の低温における液体水素の動径分布関数、拡散係数、粘性係数の実験値を高精度で再現することを確認した。

【コヒーレント状態経路積分による時間発展演算子】

上記の電子-核波束では、粒子あたり一つの Gauss 波束を用いている。より複雑な波動関数を一般的に記述するために、Gauss 波束がいわゆるコヒーレント状態として完全系を張ることを用いて、プロパゲータを経路積分表示する。これの停留位相近似は、時間依存変分原理と等価な式を与えるので、前項の波束シミュレーションから計算される作用積分をそのまま用いればよい[4]。この点で、古典軌道による作用を用いる通常の半古典論とは異なる。よって、ゼロ点効果や浅いトンネル効果を取り入れた非古典的な軌道も自然に含まれる。それ以外は、Hermann-Kluk-Kayの初期値表示と同様の形式になり、モンテカルロ積分による実装も同様にできる。

【量子・準量子混合法】

電子ダイナミクスを陽に扱う電子-核波束法は、断熱基底を張る従来法とは基本的な枠組みが異なり、非断熱結合行列要素も現れない。電子部分と核部分の積からなる単純な試行関数からは、平均場近似に相当する運動方程式が導かれ、そのままでは非断熱遷移に伴う波動関数の分岐を記述することは出来ない。この問題に対し、確率過程量子(Stochastic Particle, SP)の導入による解決を試みた[5]。波動関数の電子部分と核波束部分の各々を SP で代表させ、それらの粒子間相互作用を考慮することによって、平均場近似を越えた相関効果を導入する。言い換えると、平均場近似における非局在した波動関数の間の相互作用を、局在した SP の間の相互作用に置き換えることで、粒子間相関効果を取り入れる。この方法の概要と応用例を紹介する。

【文献】

1. KA, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 134 (2012); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 975 (2009).
2. J. Ono, KA, *J. Chem. Phys.* **137**, 174503 (2012).
3. K. Hyeon-Deuk and KA, *J. Chem. Phys.* **140**, 171101 (2014); *Phys. Rev. B* **90**, 165132 (2014).
4. KA, *Chem. Phys. Lett.* **591**, 179 (2014).
5. KA, *J. Chem. Phys.* **141**, 144106 (2014).