

第一原理経路積分インスタントン法の開発と プロトン移動過程への応用

分子研¹、金沢大理工² 河津励^{1,2}、三浦伸一²

地球上の生物のエネルギー源の大部分は植物などによる光合成と呼ばれる光-化学物質エネルギー変換プロセスであり、その産物を利用するその他の生き物は呼吸と呼ばれる化学物質-電気エネルギー変換プロセスを利用している。これらに共通する重要な素過程は電子移動とプロトン移動である。一方、近年注目されている燃料電池もまた同様のプロセスがベースになっている。このプロトン移動ではトンネル効果が重要な役割を果たすことが知られている。また、燃料電池で用いる水素の貯蔵に関しても、水素のトンネル効果が無視できない可能性がある。

プロトンが関与するトンネル現象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。そのようなトンネル分裂を計算する手法の一つとして、半古典論ベースの経路積分インスタントン法に基づく方法[1]が知られている。一方、厳密計算のための方法として、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。経路積分法では、分配関数は虚時間作用が指数関数の肩にのった量の汎関数積分として表される。この作用を虚時間軸に沿って離散化したものが上記の分子動力学法・モンテカルロ法でのサンプリングの対象となる。この離散化した経路積分表示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]。この表示を採用すると経路積分分子動力学法等で開発されてきたライブラリを有効に活用することができるというメリットがある。我々は彼らの方法をベースに、計算精度を向上し、かつ計算コストを削減する手法を検討し、その手法を実装するプログラムの開発を行っている[3, 4]。

インスタントン法では、虚時間作用を停留する“古典解”と、そのまわりの二次のゆらぎまでを考慮し、経路に関する汎関数積分を実行する。ゆらぎの部分の計算は解析的に実行できるために、シミュレーションの観点からは、安定点を結ぶ“古典経路”の探索が重要なポイントとなる。本研究では離散化した虚時間作用を直接数値的に最適化することにより求めている。また、トンネル分裂は小さな量であるために、この量を正確に求めるためには精度の高いポテンシャル面の記述が重要である。本研究では、量子化学計算等により予めポテンシャル関数を作るかわりに、オンザフライで電子状態計算を行い、インスタントン計算を実施する手法を開発した[4]。

まずはベンチマークとして、アンモニア分子の傘反転トンネル分裂を計算した。アンモニア傘反転はいくつかの同位体効果が実験的に調べられており、それらの計算を行い、Table 1 のように実験値とよく相関する結果が得られた。プロトン移動への適用例は、当日報告する。

Table 1. Isotope effect of ammonia flips (cm^{-1}).

	Calc.	Ration to NH_3	Exp.	Ration to NH_3
NH_3	0.70	1.00	0.79	1.00
ND_3	0.044	0.06	0.05	0.06
$^{15}\text{NH}_3$	0.67	0.96	0.75	0.95

文献

- [1] G. V. Mil'nikov, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 6881.
- [2] J. O. Richardson, S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 054109.
- [3] T. Kawatsu, S. Miura, *J. Phys. Conf. Ser.* 2013, 454, 012030.
- [4] In preparation.