

単純量子流体の時間相関関数

(北大院理¹, イリノイ大学²) ○中山 哲¹, Nancy Makri²

[序]

古典力学に基づく計算手法である分子動力学(MD)法やモンテカルロ(MC)法は、計算機能力の向上、アルゴリズムの進歩等により大きな発展を遂げ、現在では生体物質など数十万原子系の大規模な計算も可能となってきた。しかしながら、水分子に含まれる水素など軽い原子を扱う場合や分子振動を議論する場合には量子力学に基づいた手法が必要となる。

熱平衡状態にある静的な性質に関しては、虚時間経路積分モンテカルロ(PIMC)法により数百原子系でも数値的に厳密な解を得る事が可能であり、方法論として既に確立されている。しかし、動力学に関しては時間発展演算子の取り扱いが極めて困難であるため、特殊な系を除いて、数値的に厳密な解は数自由度の系までしか得ることができない。したがって、多自由度系の計算ではある種の近似に頼らざるを得ない。

近年、量子多体系ダイナミクスの実用的な計算手法として様々な方法が提案され、量子流体をはじめとした多くの研究例が報告されている。しかしながら、それらは近似における仮定も様々であり、相互に関連付けられるものでもない。系によって最適なパラメーターや使用する関数形を決定する必要があるなど、同じ手法でも対象とする系により精度も変わってくる。実験値との比較により精度を議論しているのが現状であり、どの手法も標準的、一般的と呼ぶには程遠い。現実系として、液体水素の速度自己相関関数の計算が広く行われているが、その相関関数については $t = \beta\hbar$ 以下の短時間範囲においても(すべての方法論はその時間範囲では十分に正確と仮定されている)、明らかな違いが見られる。等方性ポテンシャルからなる単純流体でも不一致が見られることから、分子性液体などの場合にはさらに差異が大きくなると予想される。今後の量子動力学法の展開を考えると、それらの手法の正確さを十分に議論する必要があると考えられる。

そこで本研究では、クラスター展開法を基にした新たな量子多体系ダイナミクスの手法を開発し、単純量子流体に対して数値的に正確な(収束が得られると厳密な値となる)時間相関関数を得ることを目的とする。二体、三体からなる小さな系の複素時間遷移要素を数値的に正確に求め、クラスター展開法に従って多体系の複素時間遷移要素を構築する。最終的にモンテカルロ積分により有限温度における時間相関関数を得る。今回の発表では、広く計算が行われている液体水素を具体的応用として取り上げる。

[手法]

対称化された時間相関関数 (Symmetrized time correlation function) は次式のように書かれる。

$$G_{AB}(t) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(\hat{A} e^{i\hat{H}t_c/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{H}t_c/\hbar} \right) = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' A(\mathbf{R}) B(\mathbf{R}') \left| \langle \mathbf{R}' | e^{-i\hat{H}t_c/\hbar} | \mathbf{R} \rangle \right|^2, \quad t_c = t - i\beta\hbar/2$$

ここでは演算子 \hat{A} , \hat{B} は位置演算子の関数と仮定する。複素時間 t_c の遷移要素を経路積分形式で表現することなく数値評価することができると、符号問題を避けることができ、モンテカルロ積分が可能となる。そこで、まずは二体の複素時間遷移要素を求め、全 N 粒子系の遷移要素を次式のように表現する。

$$K(\mathbf{R}', \mathbf{R}; t_c) = \langle \mathbf{R}' | e^{-i\hat{H}t_c/\hbar} | \mathbf{R} \rangle = \prod_{i=1}^N K_0^{(i)}(\mathbf{r}'^{(i)}, \mathbf{r}^{(i)}; t_c) \prod_{i < j}^N \exp[-u(\mathbf{r}'^{(ij)}, \mathbf{r}^{(ij)}; t_c)]$$

ここで、 $\exp[-u(\mathbf{r}'^{(ij)}, \mathbf{r}^{(ij)}; t_c)]$ は二体間の相互作用を表しており、 $K_0^{(i)}(\mathbf{r}'^{(i)}, \mathbf{r}^{(i)}; t_c)$ は自由粒子の遷移要素である。 $T = 25 \text{ K}$ における液体水素の結果を下図に示した。上記の二体相関のみを取り入れた表式でエネルギー期待値を虚時間のみの計算で求めたところ ($t_c = -i\beta\hbar/2$ 、この場合は Pair-product 近似とも呼ばれる)、経路積分モンテカルロ法により求めた厳密なエネルギー期待値との一致が非常に良いことがわかった。

複素時間における近似の精度を検証するために、原理的に時間依存しない物理量（エネルギーや構造関数等）の期待値を求めた結果、比較的簡単な近似にもかかわらず、その精度は十分に良く、密度による展開がこの液体の場合、非常に有効的であることがわかった。得られた速度自己相関関数を図 2 に示した。Forward-Backward Semiclassical Dynamics (FBS) 法との比較を行った結果、短時間では非常によい一致を示している。

三体の効果はクラスター展開法に基づいて導入した。三体の遷移要素は短時間の遷移要素から数値積分を繰り返すことにより求めた。9次元のデータとなるため多項式フィットを行い、モンテカルロ計算で簡単に数値評価できるようにした。三体相関の導入により、精度が大幅に上がることを確認した。上記の二体相関の計算で行ったのと同様に、時間依存しない物理量の変化を求めることで、遷移要素の精度を評価した。

長時間では多体効果の影響が顕著になってくるため、精度が落ちてくる。二体と三体の比較を行うことにより、短時間で一致している時間領域では数値的に正確な解が得られたと言える。速度相関関数や密度相関関数を求めることにより、中性子散乱の実験結果とも比較する予定である。詳細は当日発表する。

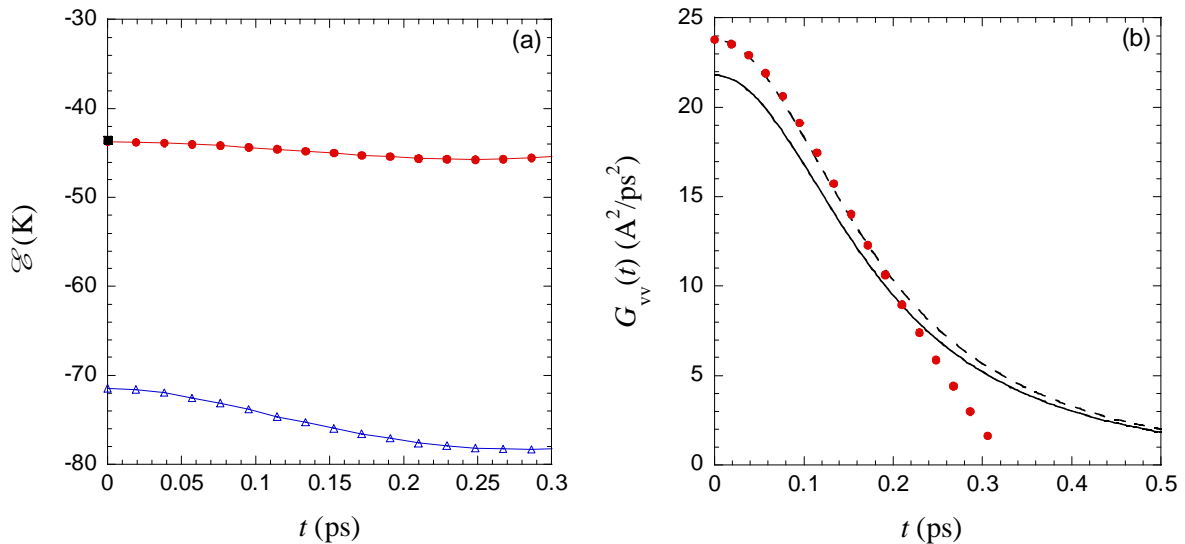


図 (a) 液体水素 ($T = 25 \text{ K}$) の一粒子あたりのエネルギーの時間変化。赤: Pair-product propagators, 青: Trotter formula, 黒点: PIMC。 (b) 液体水素 ($T = 25 \text{ K}$) の速度相関関数。赤: Pair-product propagators, 黒線: FBS, 破線: FBS (scaled)。

[References]

A. Nakayama and N. Makri, *J. Chem. Phys.* **125**, 024503 (2006).