

2E20

量子モンテカルロ法に対する動的アプローチ (金沢大院自然) 三浦 伸一

量子モンテカルロ法は、多自由度系の基底状態および低励起状態を高精度で計算することができる一群の確率論的シミュレーション技法である。例えば、変分モンテカルロ法や拡散モンテカルロ法と呼ばれる方法がその範疇に入る。液体ヘリウムのような量子液体に始まり、断熱ポテンシャル上での分子振動やトンネル現象、さらには原子・分子の電子状態もその射程に含まれつつある[1]。本研究では、量子モンテカルロ法を動力学的な手法により再定式化することを試みる。変分モンテカルロ法を取り上げ、拡張系の方法のアイデアに基づき運動方程式を構築する。以下この方法を変分分子動力学法と呼ぶ。また変分分子動力学法の計算結果を系統的に改善する方法についても考察する。

モデル系として1次元調和振動子を取り上げる。ハミルトニアンは、

$$H = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2$$

とする。ここで質量などは1とする単位系を用いている。この系の波動関数を以下の試行関数 $\psi_T(x)$ で表すことを考える：

$$\psi_T(x) \propto e^{-\alpha x^2}$$

勿論、 $\alpha = 0.5$ の場合が正確な波動関数を与える。ハミルトニアンの期待値は

$$\langle H \rangle = \frac{\int dx \psi_T^*(x) H \psi_T(x)}{\int dx |\psi_T(x)|^2} = \frac{\int dx |\psi_T(x)|^2 E_L(x)}{\int dx |\psi_T(x)|^2}$$

と書くことができる。ここで $E_L(x)$ は

$$E_L(x) = \frac{H \psi_T(x)}{\psi_T(x)}$$

と定義された局所エネルギーである。変分モンテカルロ法では、モンテカルロ法を用いて不変分布 $\rho(x) \propto |\psi_T(x)|^2$ を生成し、上記の期待値の計算をする。本研究では分布関数 $\rho(x)$ を生成する力学を導入し、分子動力学法を用いて上記の期待値を計算する方法を構築する。具体的には、

$$\rho(x) \equiv e^{-\beta V_{\text{VMC}}(x)}$$

なる相互作用関数 $V_{\text{VMC}}(x)$ を定義し、分布関数 $\rho(x)$ をある温度でのカノニカル分布と読みかえる。さらに座標 x に共役な仮想運動量 p とそれに関連して仮想質量 m' を導入し、以下の古典的なハミルトニアンを定義する：

$$H_{\text{VMC}} = \frac{p^2}{2m'} + V_{\text{VMC}}(x)$$

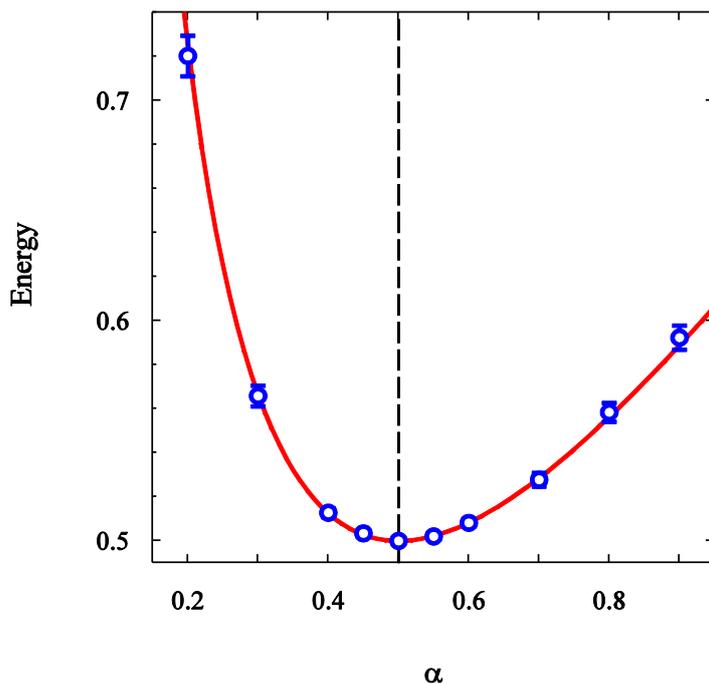
このハミルトニアンを用いて、正準方程式から目的とする運動方程式を得る。さらに温度一定の方法を適用することにより直接カノニカル分布を生成することができる。この運動方程式を数値的に解くことにより得られた軌跡をもとに、配位空間での平均を実行することにより上述の期待

値を計算することができることになる。

右図に変分分子動力学法から計算した1次元調和振動子のエネルギーの期待値を変分パラメータ α の関数として示す。この試行関数は正確な基底状態の波動関数を含んでおり、 $\alpha = 0.5$ の時にエネルギーは最小となる。計算値はすべて解析的な結果と良く一致し、方法論が有効に働いていることを示している。また図にはエネルギーの平均値と共にその分散も示してある。ここで計算の長さ（ステップ数）は全ての計算で同一にしてある。変分分子動力学法による計算値の分散は $\alpha = 0.5$ でゼロとなり（ゼロ分散原理）、変分パラメータ α が正解から離れるにつれて分散

が段々と大きくなる様子が見て取れる。これは変分モンテカルロ法と共通の性質である。

当日は経路積分法を用いて変分分子動力学法の結果を系統的に改善する方法についても言及する予定である。



図： 1次元調和振動子のエネルギー。変分パラメータ α の関数として表示。赤線は解析解の結果、青丸は計算値を示す。誤差棒は計算値の標準偏差 σ を表す。

参考文献

- [1] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).