

4E14

新しい量子モンテカルロ法としての変分経路積分分子動力学法の開発

(金沢大・理工) 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・分子およびその集合体の電子状態もその射程に含まれつつある[1, 2]。本研究では、多粒子系の基底状態を高精度で計算することが可能な変分経路積分法[2]を取り上げ、その動力的なシミュレーション手法を開発した。

まず多粒子系の基底状態を試行関数 $|\Phi_T\rangle$ で表す。この状態から以下の関係式より、厳密な基底状態 $|\Psi_0\rangle$ を取り出すことができる：

$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\frac{\beta}{2}\hat{H}} |\Phi_T\rangle$$

ここで β は虚時間と呼ばれる量である。この基底状態の内積を考えよう：

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle &= \langle \Phi_T | e^{-\beta H} | \Phi_T \rangle \\ &= \iint dR dR' \langle \Phi_T | R \rangle \langle R | e^{-\beta H} | R' \rangle \langle R' | \Phi_T \rangle \end{aligned}$$

積分の中に表れている行列要素 $\langle R | e^{-\beta H} | R' \rangle$ は、逆温度 β での密度行列であることに気が付く。これは有限温度での経路積分法を用いて、上記の内積を表現できることを意味している。つまり離散化した経路積分を用いて

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \int \dots \int dR^{(0)} \dots dR^{(M)} \Phi_T(R^{(0)}) e^{-S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)} \Phi_T(R^{(M)})$$

と書くことができることになる。ここで $\Delta\tau = \beta/M$ は虚時間ステップ、 $S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)$ は離散化した虚時間経路積分表示での作用である。十分「長い時間」 β をとれば、時間 $\beta/2$ あたりの分布は厳密な波動関数に従っていることになる。また、経路積分表示の分配関数を「古典的な高分子系」の分配関数と読み替えたように、波動関数の内積も高分子系との対応をつけることができる。分配関数の場合との違いは、高分子が開いているということと、その高分子の両端の分布が試行関数の影響を受けていることである。このことを念頭において、有限温度での経路積分分子動力学法と同様に仮想質量、仮想運動量を導入することにより分子動力学法を構築することができる。この手法を変分経路積分分子動力学法と呼ぶ。

方法の信頼性を示すためにモデル系に対する計算を実行した。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。高分子の両端に作用する試行関数 $\psi_T(x)$ は以下の形のものを採用する：

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

勿論、 $\alpha = 0.5$ の場合が正確な波動関数を与える。分子動力学計算では $\alpha = 0.7$ とした。また虚時間に関するパラメータとして $\Delta\tau = 0.1, M = 100$ を用いた。右図に変分経路積分分子動力学計算より得られた分布関数 $P(x)$ を示す：

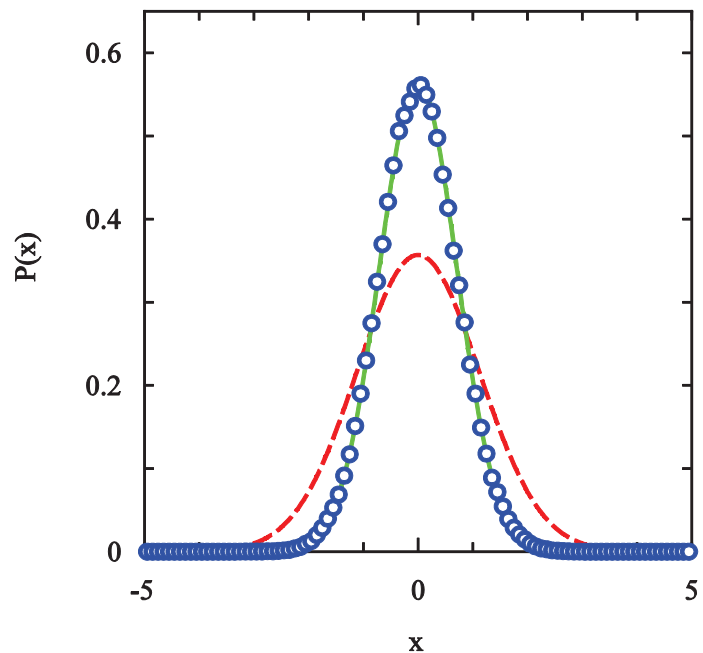
$$P(x) = \frac{|\Psi_0|^2}{\int dx |\Psi_0|^2}$$

$\alpha = 0.7$ の試行関数では、当然のことながら貧弱な記述しか与えないが、高分子の端から鎖に沿って系の記述が改善され、上述の計算に用いたパラメータでは、数値的な厳密解が得られていることがわかる。その他、エネルギーなどについても、良好な結果が得られている。

講演ではヘリウムなどの現実的な系への適用例などについても示す。

参考文献

- [1] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).
- [2] D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. **67**, 279 (1995).



図： 調和振動子の基底状態の分布関数。赤破線は $\alpha = 0.7$ とした試行関数のもの、緑線は厳密解、青丸は変分経路積分分子動力学計算の結果である。