

4E03

高次近似を用いた変分経路積分分子動力学法の開発

と分子系への適用について

(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に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]。演者はこれまで、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てきた[3,4]。この方法を変分経路積分分子動力学法と呼ぶ。変分経路積分法は、拡散モンテカルロ法(DMC)と同程度の高精度計算が可能であり、また DMC があまり得意としないハミルトニアンと交換しない物理量の計算も容易に実行することができる。また分子動力学法を用いることにより、ウォーカー別の並列化のみならず、各ウォーカーの高並列化も可能となり、超並列コンピュータに適した方法といえよう。本研究では、高次のプロパゲータを用いることにより変分経路積分分子動力学法の効率化を図った。

まず変分経路積分法について簡単にまとめておく。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。つまり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。離散化した経路積分を用いて

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

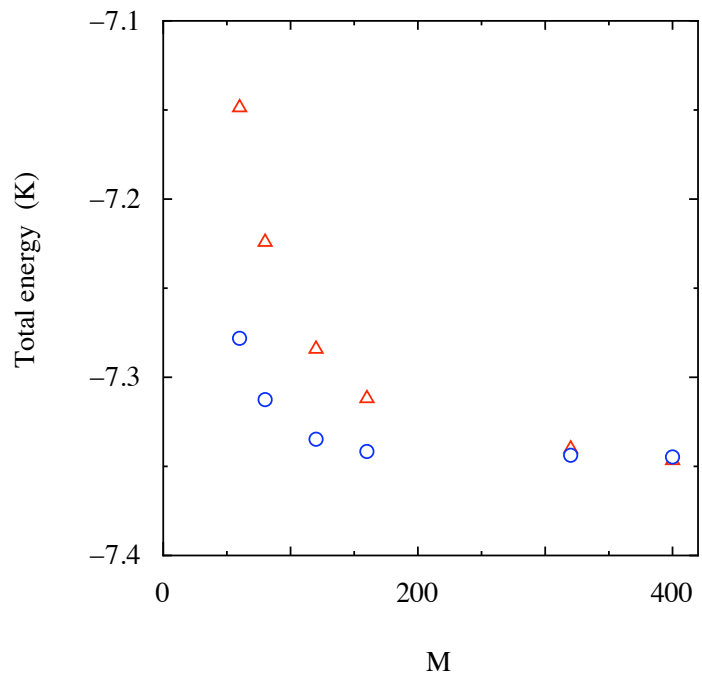
と書くことができる。ここで $\Delta\tau = \beta/M$ は虚時間ステップ、 $S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)$ は離散化した虚時間経路積分表示での作用である。十分「長い時間」 β をとれば、時間 $\beta/2$ あたりの分布は厳密な波動関数に従っていることになる。また、経路積分表示の分配関数を「古

典型的な高分子系」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。この手法が変分経路積分分子動力学法である。これまでの研究では[3,4]、虚時間作用を構築する際に、虚時間ステップの2次のオーダーの近似を用いてきた。これは primitive 近似と呼ばれるものである。本研究では、4次のオーダーの近似を採用することにより、虚時間スライス数 M を減らし、効率化をはかった。

図は、基底状態にある液体ヘリウム全エネルギーを時間スライス数を変えて計算したものを示している。虚時間スライス数の増大とともにエネルギーが収束していくことが見て取れる。また高次の近似を用いた場合は、primitive 近似の場合と比べて、ずっと収束がはやい。全エネルギーに関する限りは、primitive 近似の場合と比べて半分以下のスライス数で十分である。講演では、高次近似の詳細とハイブリッドモンテカルロ法も含めた効率的なサンプリング手法について言及する。また変分経路積分分子動力学法の分子集合体への適用についての展望についても述べる。

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).
- [3] S. Miura, *Chem. Phys. Lett.* **482**, 165 (2009).
- [4] S. Miura, *Comp. Phys. Comm.* (in press).



図： 液体ヘリウム全エネルギー。横軸は計算に用いた虚時間スライス数、縦軸は、一粒子あたりの全エネルギーである。赤三角は primitive 近似、青丸は、4次の近似を用いて計算した結果である。