

## 2E13

### 変分経路積分分子動力学法を用いた量子クラスターの構造に関する研究

(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[3,4,5]。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、かねてから超流動性発現の可能性が指摘されている水素分子クラスターをとりあげ、量子ゆらぎがもたらす構造へのインパクトを調べた。

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 $\beta$ 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：

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

積分の中に表れている行列要素 $\langle R | e^{-\beta \hat{H}} | R' \rangle$ は、逆温度 $\beta$ 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」 $\beta$ 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、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 (VPIMD) である。本研究では、虚時間作用を構築する際に、虚時間ステップの 4 次のオーダーの近似を採用した [5]。

図 1 は、分子数  $N=13$  の水素分子クラスターのポテンシャルエネルギーを虚時間の関数として表したものである。 $\tau$  の中間あたりで平坦になっているが、これは  $\beta$  が十分大きく、系が基底状態に到達していることを示している。つまり  $\tau=0.8 \text{ K}^{-1}$  あたりでは、水素分子は正確な波動関数に従って分布していることになる。クラスターの構造に対する量子ゆらぎの効果を見るために、 $\tau=0.8 \text{ K}^{-1}$  でのクラスターを VPIMD の軌跡に沿ってエネルギー極小化した。図 2 の最低のポテンシャルエネルギーは、この系の大域的なエネルギー最小構造のものである。しかしながら量子力学的な運動エネルギーにより、基底状態においても高いエネルギーを持つ極小構造の部分までサンプルされており、大きな非調和性が見て取れる。講演ではクラスターサイズ依存性についても言及する。

## 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.* **182**, 274 (2011).
- [5] S. Miura, in ACS symposium series “Advances in Quantum Monte Carlo” (in press).

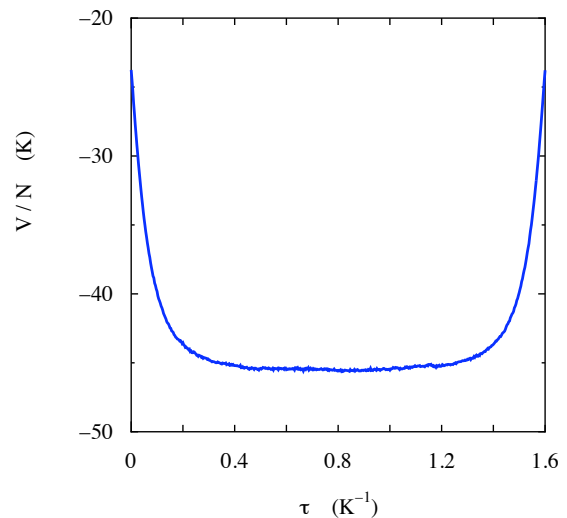


図 1： 水素分子クラスター( $N=13$ )の一分子あたりのポテンシャルエネルギー。横軸は虚時間  $\tau$ 。また  $\beta = 1.6 \text{ K}^{-1}$ 。

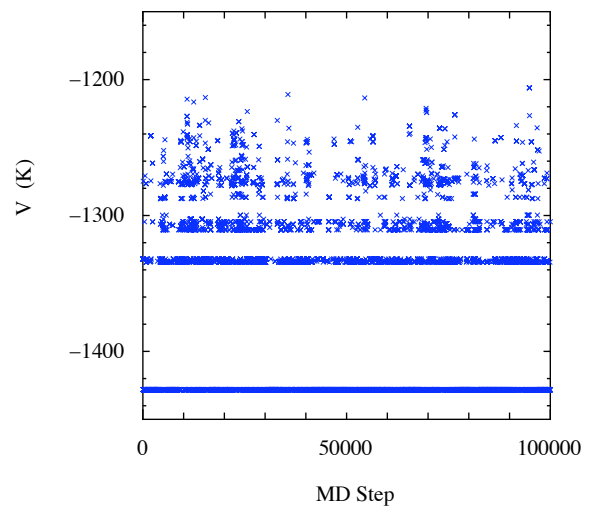


図 2： エネルギー極小化した水素分子クラスターのポテンシャルエネルギー。横軸は VPIMD のステップ。