**4E09**

# 半古典論を用いたトンネル分裂の計算手法について

（金沢大・理工）三浦 伸一

# On a computational method for the tunneling splitting via a semiclassical quantum theory

(Kanazawa Univ.) Shinichi Miura

トンネル現象が重要な役割を果たす化学的なプロセスは数多くある。電子移動反応やプロトン移動反応などはその最たるものであろう。反応速度定数の温度依存性に表れるトンネル効果の影響は良く知られた現象である。トンネル現象を記述する重要な量としてトンネル分裂があげられる。このトンネル分裂は、例えば経路積分モンテカルロ法や量子モンテカルロ法を用いることにより数値的に精密な値を得ることができる。しかしながら経路積分モンテカルロ法による方法は、分子シミュレーションの言葉で言えば、自由エネルギー計算を実行することにあたり、その計算コストはシステムサイズが大きくなると莫大になる。そこで、近似的ではあるが量子モンテカルロ法と比較すると格段に計算コストが低くなるような一定の信頼性のある手法があれば役にたつであろう。本研究では経路積分法に基づく半古典論の一つであるインスタントン法[1]を用いてトンネル分裂を計算する方法を検討する。インスタントンによる手法は、ミルニコフと中村により開発されており[2]、本研究はその離散化した経路積分版となる。方法の利点は、経路積分動力学法と同様に超並列に向いた実装が可能であるところにある。また電子状態計算と結合することにより、ポテンシャル面を系統的に改善することができる。

インスタントンの方法は、大雑把に言えば経路積分表示をした密度行列（あるいは分配関数）に対して，虚時間作用を停留する経路をとり、その経路に沿って調和的な量子ゆらぎまでを考慮する方法である。例えば、対称二重井戸を例にあげると、一つの極小からもうひとつの極小へ移動する軌道が、“古典解”にあたる。一度だけ移動する経路を 1 キンク解とよぶ。複数回極小間を移動する経路も古典解であるが、実際のトンネル分裂の評価のためには、この 1 キンク解を数値的に求めれば良い。以下簡単のため 1 自由度の系を考えよう。質量で重み付けをした座標を $x$，ポテンシャルを $V(x)$ とする。経路積分シミュレーションでは、しばしば虚時間作用 $S_E$ を用いて、古典的な高分子系のポテンシャルと対応をつける：

$$S_E = \beta\hbar W_{eff}$$

ここで高分子系のポテンシャルは、

$$W_{eff} = \sum_{s=1}^{M}\frac{1}{2}\omega_M^2(x^{(s)} - x^{(s+1)})^2 + \frac{1}{M}\sum_{s=2}^{M}V(x^{(s)}) + \frac{M}{2}\{V(x^{(1)}) + V(x^{(M+1)})\}$$

と書くことができる。上述の虚時間作用を停留する経路を数値的に求めるということ

は、高分子の言葉では、ポテンシャル $W_{\mathrm{eff}}$ を極小化する高分子の配位を探すことに相当する。ポテンシャルを極小化する配位 $\{\bar{x}^{(1)},\ldots,\bar{x}^{(M+1)}\}$ が見つかるとトンネル分裂Δは、以下の式から計算することができる。

$$\Delta=\hbar K\exp\left\{-S_{\mathrm{inst}}(\bar{x}^{(1)},\ldots,\bar{x}^{(M+1)})/\hbar\right\}$$

ここで $S_{\mathrm{inst}}$ は1キンク解に対して計算した虚時間作用である。$K$ は古典解のまわりの揺らぎからの効果を含めた係数である。

ここで1自由度の対称二重井戸に対して計算した例について示す。ポテンシャルは、

$$V(x)=V_0\left(\frac{x^2}{x_0^2}-1\right)$$

とする。$V_0$, $x_0$ はパラメータで極小は $-x_0$, $+x_0$ にある。以下の計算では $V_0$=1.0, $x_0$=5.0 とした。また時間間隔は $\beta$=30 とし、トロッター数 $M$ を変えていくつか計算をした。図1に数値的に求めた古典経路（1 キンク解）を示す。軌道が $-x_0$ から $+x_0$ へ移動している様子が見て取れる。数値的な観点から重要なことは、$M$=32 の計算で経路のおおよその構造が抽出できていることである。図2にはトンネル分裂の計算値を $1/M$ の関数として示した。トロッター数が大きくなるにつれてトンネル分裂は収束している様子がわかる。当日は、分子系へ適用した例を示すと共に、インスタントン法と電子状態計算を結合する手法について展望する。

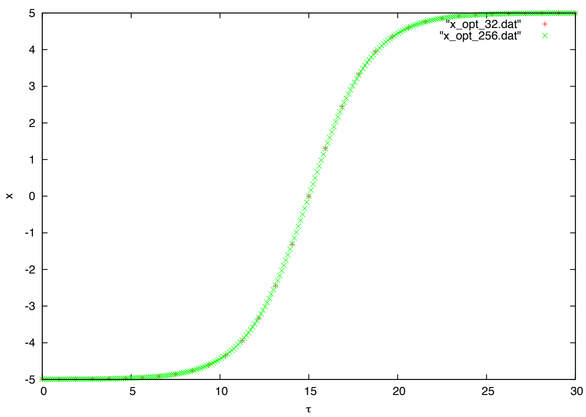


図 1： 数値的に計算した“古典経路”。M=32（赤い十）と M=256（緑の×）。

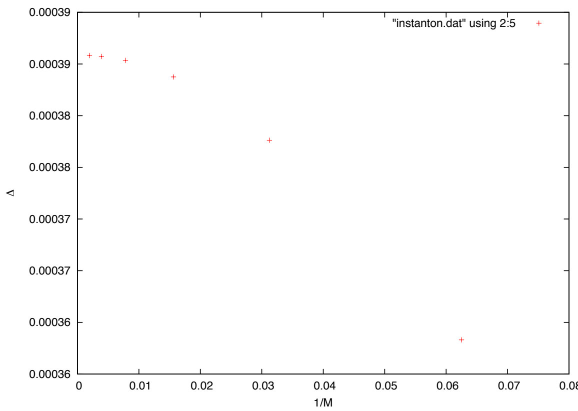


図 2： トンネル分裂を $1/M$ の関数として示す。

## 参考文献

[1] S. Coleman, *Aspects of symmetry* (Cambridge University Press, 1985).
[2] G. V. Mil'nikov and H. Nakamura, J. Chem. Phys. 115, 6881 (2001).