

変分経路積分分子動力学法と電子状態計算の結合

(金沢大理工*, 分子研**) ○三浦 伸一*, 河津 励*,**

Variational path integral molecular dynamics method
combined with electronic structure calculations

(Kanazawa Univ. *, Institute for Molecular Science **)

○Shinichi Miura *, Tsutomu Kawatsu **,**

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、分子集合体の量子振動状態を念頭におき、断熱ポテンシャル面を非経験的分子軌道法により記述する手法を開発した。

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：

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

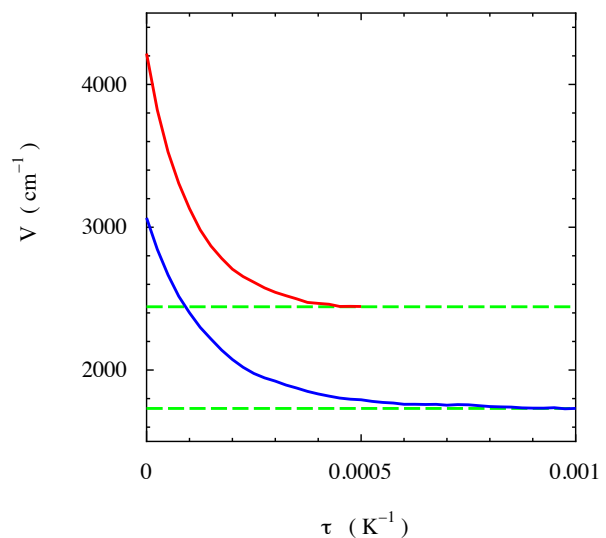
積分の中に表れている行列要素 $\langle R | e^{-\beta \hat{H}} | R' \rangle$ は、逆温度 β での密度行列である。つまり有限温度での経路積分法を用いて、上記の内積を表現できることを意味している。離散化した経路積分を用いると

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

となる。ここで $S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)$ は、離散化した虚時間経路積分表示での作用、 $\Delta\tau = \beta/M$ は虚時間ステップである。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。この手法が変分経路積分分子動力学法である。また各虚時間で核は断熱ポテンシャル面上にある。この断熱ポテンシャルを非経験的分子軌道法と結合することにより電子状態計算から直接求める手法を第一原理変分経路積分分子動力学法と呼ぼう。

本研究ではモデル系として水1分子を選んだ。試行波動関数はガウス型のものを採用した。まず、断熱ポテンシャルとして経験的なポテンシャルを用いた場合の結果を示す。図は水分子のポテンシャルを虚時間の関数として示したものである。H₂O、D₂Oともに時間が経過するにつれて一定値に収束していく様子が見て取れる。これはシステムが基底状態に到達したことを示している。D₂Oの場合は、H₂Oより基底状態に到達する時間が余分にかかっているが、これは試行波動関数の変分パラメータがH₂Oに対して最適化されたものを用いているためである。つまり貧弱な試行関数を採用しても十分な β を用いれば精密な結果が得られることになり、変分経路積分法の頑強性が示されている。一方で、電子状態計算と結合する場合は、計算効率を最大化するためなるべく短い β で収束することが望ましい。つまり試行波動関数の事前の最適化が重要であることを意味している。電子状態計算と結合した計算結果は当日示す。



図： 虚時間の関数として水分子のポテンシャルを示す。上の線は H₂O、下の線は D₂O の結果である。

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: S. Tanaka, S. Rothstein, W. Lester (Eds.), *Advances in Quantum Monte Carlo*, 177 (2012).