

2P103

高次近似の密度行列を用いた

変分経路積分分子動力学による水分子の研究

(金沢大学) ○上林勇貴, 三浦伸一

A variational path integral molecular dynamics study of a water molecule using a higher order density matrix

(Kanazawa Univ.) ○Yuki Kamibayashi, Shinichi Miura

【序】

量子モンテカルロ (QMC) 法は量子系の計算を高精度に行う手法であり, 例えば原子核の量子性が重要となるような軽い原子を含む系を高精度に計算する際に有用である. 本研究で扱う変分経路積分 (VPIMD) 法は, その中でも分子系の基底状態の厳密解を数値的に得る手法である. 類似の方法に拡散モンテカルロ (DMC) 法が挙げられるが, VPIMD 法は DMC 法が苦手とする座標に依存する物理量の期待値の計算を容易に行うことができる.

VPIMD 法の計算コストは密度行列の離散化の度合いを表す Trotter 数に大きく依存する. そのため大規模な系の計算や, 相互作用ポテンシャルの高精度化のために電子状態計算と結合する計算のためにはこの Trotter 数を小さくする方法論の開発が重要となる. 一つの方法として密度行列の離散化に高次近似を用いる方法がある. 本研究では水 1 分子をモデルとして取り上げ, 密度行列の離散化に高次近似を用いることで, 一定の精度を得るのに必要な Trotter 数を小さくできることを示す.

【手法】

VPIMD 法について簡単にまとめると次のようになる. ハミルトニアン H で表される系を考える. 問題はその基底エネルギー E_0 と基底状態の波動関数 $|\Psi_0\rangle$ を求めることである. 任意の試行関数 $|\Phi_T\rangle$ から基底状態を取り出す方法として次のような密度演算子を用いる方法が知られている:

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

ここで β は射影時間と呼ばれている. 基底状態における物理量の計算のためには, 基底状態の内積を計算する必要がある:

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Phi_T | e^{-\beta H} | \Phi_T \rangle.$$

密度演算子を座標表示で表した密度行列を適切な近似で離散化することにより, この内積の

経路積分表示が得られる：

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \propto \int dR^{(0)} \dots \int dR^{(M)} \Psi_0(R^{(0)}) e^{-S(R^{(0)}, \dots, R^{(M)}; \Delta\tau)} \Psi_0(R^{(M)}).$$

ここで $\Delta\tau = \beta / M$ は虚時間ステップ， $S(R^{(0)}, \dots, R^{(M)}; \Delta\tau)$ は虚時間作用である．さらにこれを古典統計力学における配位積分

$$Z_0 \propto \int dR^{(0)} \dots \int dR^{(M)} e^{-\beta W_M}$$

として解釈すると，対応するポテンシャル W_M は M 個のサイトからなる開いた“高分子”の系に対応する．こうすることによって最初の問題はこの古典的な高分子の系を分子シミュレーションの方法で計算することに置き換わる．

【結果と考察】

図 1 は射影時間 β の関数として表した，水分子の全エネルギーである． β の十分大きい領域において，これは基底エネルギーに収束している．このことは，試行関数から基底状態が取り出されたことを意味する．

図 2 は β を固定し、虚時間ステップ $\Delta\tau$ を変えて計算した全エネルギーを表している． $\Delta\tau$ を小さくするにしたがって密度行列の離散化に伴う誤差は小さくなる．さらに高次近似を用いるとある精度を得るのに $\Delta\tau$ をあまり小さくとらなくて済む．全エネルギーに関する限り， $\Delta\tau$ を 2 倍から 3 倍程度大きくとることができることがわかった．

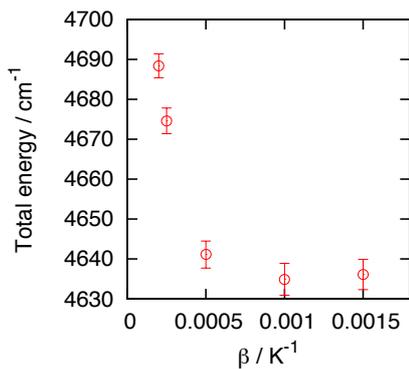


図 2: 射影時間 β に対する全エネルギー．密度行列に通常の近似を用いた．虚時間ステップは $\Delta\tau = 2.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ に固定した．

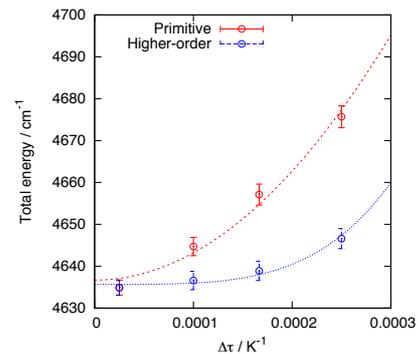


図 1: 虚時間ステップ $\Delta\tau$ に対する全エネルギー．射影時間は $\beta = 1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ に固定した．赤色と青色はそれぞれ通常の近似と 4 次近似による結果を表す．

【参考文献】

- [1] S. Miura, Chem. Phys. Lett. **482**, 165 (2009).
- [2] D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. **67**, 279 (1995).