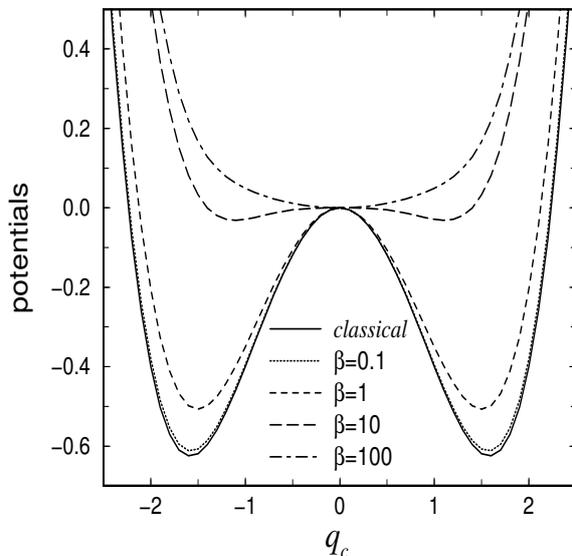
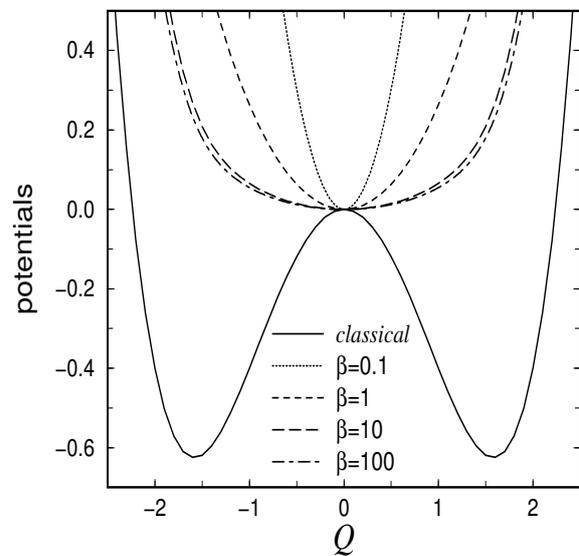


有効ポテンシャル解析接続法による実時間相関関数の計算

(¹ 科技団・² 奈良女大理) 堀越 篤史^{1,2}・衣川健一²

有限温度量子力学系における実時間相関関数の計算法の一つに、セントロイド分子動力学法 (CMD) がある [1]。これは有効ポテンシャル面上の古典運動についての分子動力学計算から相関関数を計算する近似法であり、量子液体の輸送係数の計算等に用いられているのであるが、半古典的な手法ゆえ、量子コヒーレンスが重要な系においてはうまく機能しないことが知られている [2]。

CMD で用いられる有効ポテンシャルは effective classical potential と呼ばれるもので、これは Legendre 変換で定義される通常の有効ポテンシャル (standard effective potential) とは異なる性質を持つが、ゼロ温度極限で両者は一致する。例えば二重井戸型ポテンシャル系 $V(q) = -\frac{1}{2}q^2 + \frac{1}{10}q^4$ におけるそれらの温度依存性は図 1、図 2 のようになり、低温極限 ($\beta \rightarrow \text{大}$) で確かに両者は一致する。standard effective potential はどの温度においても常に convex であるが、effective classical potential は必ずしもそうではない。そして effective classical potential が convex になっていない時、CMD は良い近似ではなくなる。何故なら convex でないような、非常に非線形性が強いポテンシャルについての分子動力学計算 (平均操作) は、系が有限温度下で保持している量子性を破壊してしまい、相関関数が過度の減衰を示してしまうからである。これは ensemble dephasing と呼ばれている [2]。(高温極限の場合は系の量子性はもともと破壊されているので CMD は exact になる。)

図 1: effective classical potential $V_\beta^c(q_c)$ 図 2: standard effective potential $V_\beta(Q)$

さて有効作用形式に従えば、standard effective potential からダイレクトに松原 Green 関数 (虚時間相関関数) が求められ、さらに解析接続を用いることで実時間相関関数を計算することができる。われわれはこれを有効ポテンシャル解析接続法 (EPAC) と呼び、有限温度量子ダイナミクスの計算手法として確立することを目指している [3]。EPAC の枠組では、例えば 2 点相関関数は次のように計算される。

$$C_{\beta}^{\text{AC}}(t) = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_{\beta}} \coth \frac{\beta\hbar\omega_{\beta}}{2} \right) \cos \omega_{\beta}t - i \left(\frac{\hbar}{2m\omega_{\beta}} \right) \sin \omega_{\beta}t + Q_{\min}^2$$

ここで ω_{β} は standard effective potential $V_{\beta}(Q)$ の最小点 ($Q = Q_{\min}$) における有効振動数である。EPAC は CMD の場合のような古典論的な平均操作を用いないため、CMD が破綻するような系においても有効に機能すると期待される。

今回は二重井戸型ポテンシャル系を例に CMD との比較を通して EPAC の有効性を議論した。経路積分分子動力学法を用いて effective classical potential を計算し、それから Legendre 変換を経て standard effective potential を求め、これら二種類の有効ポテンシャルから CMD 相関関数、EPAC 相関関数をそれぞれ計算した。計算の流れは右図のようにまとめられる。

これら二種類の相関関数を exact な相関関数と比較したところ、両者とも短時間の振舞いは exact なものに良く一致したが、時間が增大するにつれて両者ともに exact な相関関数からずれていった。ただしその振舞いは、CMD 相関関数が ensemble dephasing による過度な減衰であるのに対し、EPAC 相関関数の方は振動を続けており、二重井戸型ポテンシャル系特有のコヒーレントな振動を近似的に再現することができていた。このような量子コヒーレンスが重要な系において、EPAC が有効に機能することが確認された。

本研究は科学技術振興事業団計算科学技術活用型特定研究開発事業「量子多分子系ダイナミクス・シミュレーションの確立と応用」に基づいて遂行されたものである。

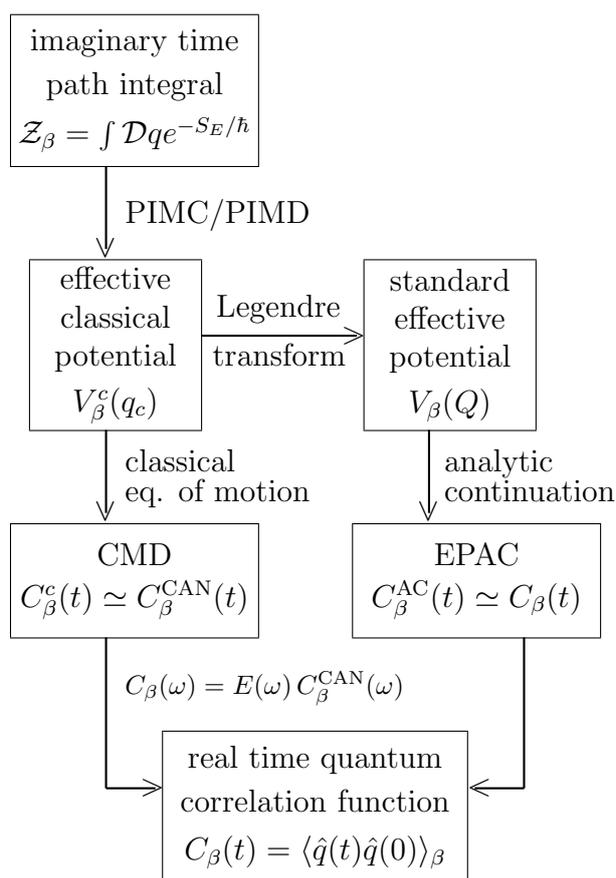


図 3: 計算の流れ

- [1] J. Cao and G. A. Voth, J. Chem. Phys. **99**, 10070 (1993)
- [2] S. Jang and G. A. Voth, J. Chem. Phys. **111**, 2371 (1999)
- [3] A. Horikoshi and K. Kinugawa, J. Chem. Phys. (2003) 印刷中