

2P094 有効ポテンシャルを用いた量子ダイナミクスの方法における非線形演算子問題

(¹ACT-JST・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の動的性質、例えば量子液体の輸送係数や化学反応の反応速度を計算するには、実時間相関関数の情報が必要である。数値的手法により実時間相関関数を求めるには、例えば経路積分モンテカルロ法 (PIMC) や経路積分分子動力学法 (PIMD) などの計算機シミュレーションにより虚時間相関関数を計算し、それを解析接続すればよい。しかしこの数値的解析接続を精度良く行うのは難しく、最大エントロピー法を用いるなどの工夫が必要である。このように有限温度量子系において実時間の量を数値シミュレーションにより求めるのは一般に容易ではなく、何らかの近似を用いた簡略化された計算法が求められている。

そのような計算法の一つに有効ポテンシャルを用いた量子ダイナミクスの方法がある。これは有効ポテンシャルを用いることで計算を簡略化するものであり、これまでにセントロイド分子動力学法 (CMD)[1] と有効ポテンシャル解析接続法 (EPAC)[2] が提案されている。CMD は Feynman が導入した有効古典ポテンシャル $V_\beta^c(q_c)$ を用いる方法である。まず PIMC や PIMD により $V_\beta^c(q_c)$ を求めておき、次に $V_\beta^c(q_c)$ 面上のセントロイド変数 q_c の古典運動 $m \ddot{q}_c(t) = -\partial V_\beta^c(q_c)/\partial q_c$ についての分子動力学計算により古典的相関関数 $C_\beta^{\text{CMD}}(t)$ を計算する。この $C_\beta^{\text{CMD}}(t)$ がカノニカル相関関数 $C_\beta^{\text{can}}(t)$ に対応するとするのが CMD 近似である。これを認めれば $C_\beta^{\text{CMD}}(t) = C_\beta^{\text{can}}(t)$ をフーリエ空間で「逆久保変換」 $C_\beta(\omega) = (\beta\hbar\omega/2) (\coth(\beta\hbar\omega/2) + 1) C_\beta^{\text{can}}(\omega)$ することで実時間相関関数 $C_\beta(t)$ が求められる。一方 EPAC はルジャンドル変換により定義される標準有効ポテンシャル $V_\beta(Q)$ を用いる方法である。 $V_\beta(Q)$ は PIMC や PIMD により直接計算されるが、 $V_\beta^c(q_c)$ から求めることもできる。有効作用形式に従えば $V_\beta(Q)$ の情報から虚時間相関関数 $G_\beta(\tau)$ の関数形が決まるから、それを解析接続 ($\tau \rightarrow it$) することで実時間相関関数 $C_\beta(t)$ が求められる。CMD と EPAC それぞれに利点・欠点があり、両者は相補的な手法として期待されている [2]。

さて CMD の妥当性が証明されているのは $\langle \hat{q}(t)\hat{A}(0) \rangle_\beta$ や $\langle \hat{p}(t)\hat{A}(0) \rangle_\beta$ のように一方の演算子が \hat{q}, \hat{p} の線形となっている場合だけであり、例えば $\langle \hat{q}^2(t)\hat{q}^2(0) \rangle_\beta$ のような非線形演算子の相関関数の計算に CMD をそのまま適用することはできない。実際、調和振動子 $V(q) = (1/2) m\omega^2 q^2$ の場合を例に見ると、線形演算子 \hat{q} の CMD 相関関数は

$$\langle q_c(t)q_c(0) \rangle_\beta^{\text{CMD}} = \frac{1}{\beta m\omega^2} \cos \omega t$$

となり、カノニカル相関関数 $\langle \hat{q}(t)\hat{q}(0) \rangle_\beta^{\text{can}} = (1/\beta) \int_0^\beta d\lambda \langle \hat{q}(t - i\hbar\lambda)\hat{q}(0) \rangle_\beta$ に一致する。し

かし非線形演算子 \hat{q}^2 の CMD 相関関数は

$$\langle q_c^2(t)q_c^2(0) \rangle_\beta^{\text{CMD}} = \frac{1}{\beta^2 m^2 \omega^4} (\cos 2\omega t + 2)$$

となり、カノニカル相関関数

$$\langle \hat{q}^2(t)\hat{q}^2(0) \rangle_\beta^{\text{can}} = \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^2} \left[\frac{\coth(\beta\hbar\omega/2)}{\beta\hbar\omega/2} \cos 2\omega t + \frac{2}{\sinh^2(\beta\hbar\omega/2)} + 1 \right]$$

とはまるで違うものが得られてしまう。この困難に対し Reichman らは、CMD で計算される相関関数は、非線形演算子を含む場合はカノニカル相関関数（一次の久保変換を受けた相関関数）ではなく高次の久保変換を受けた相関関数に対応することを指摘した [3]。今の例で言えば、CMD の結果に対応するのはカノニカル相関関数 $\langle \hat{q}^2(t)\hat{q}^2(0) \rangle_\beta^{\text{can}} = (1/\beta) \int_0^\beta d\lambda \langle \hat{q}^2(t - i\hbar\lambda)\hat{q}^2(0) \rangle_\beta$ ではなく、二次の久保変換を受けた相関関数

$$\langle \hat{q}^2(t)\hat{q}^2(0) \rangle_\beta^{2\text{nd}} = \frac{2}{\beta^2} \int_0^\beta d\lambda \int_0^\lambda d\eta \langle \hat{q}(t - i\hbar\lambda)\hat{q}(t - i\hbar\eta)\hat{q}^2(0) \rangle_\beta$$

となる。つまり CMD の結果を「高次の逆久保変換」すれば実時間相関関数が得られるという訳である。しかしこの逆変換は一般に非常に複雑であるため、あまり実用的なものではない [3]。

一方 EPAC にはそのような困難は無く、非線形演算子を含む相関関数も線形演算子の場合と同様に計算できる。例えば調和振動子系の EPAC 相関関数は線形演算子 \hat{q} の場合は

$$\langle \hat{q}(t)\hat{q}(0) \rangle_\beta^{\text{AC}} = \frac{\hbar}{2m\omega} \left[\coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \cos \omega t - i \sin \omega t \right]$$

となり、また非線形演算子 \hat{q}^2 の場合は

$$\langle \hat{q}^2(t)\hat{q}^2(0) \rangle_\beta^{\text{AC}} = \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^2} \left[2 \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} (\coth \beta\hbar\omega \cos 2\omega t - i \sin 2\omega t) + \frac{2}{\sinh^2(\beta\hbar\omega/2)} + 1 \right]$$

と計算され、これらは厳密な相関関数 $\langle \hat{q}(t)\hat{q}(0) \rangle_\beta$ 、 $\langle \hat{q}^2(t)\hat{q}^2(0) \rangle_\beta$ にそれぞれ一致する [4]。CMD に較べて EPAC がこのような優れた性質を有しているのは、EPAC の基礎となる有効作用形式が一般に演算子の n 点関数を計算できるような形式になっているためである。

今回はこのような有効作用形式の特質を詳しく述べ、EPAC 相関関数がいかに計算されるかを示し、また複合演算子 $\hat{\sigma} = \hat{q}^2$ に対する標準有効ポテンシャル $U_\beta(\sigma)$ を用いた形式についても議論する予定である。

[1] J. Cao and G. A. Voth, J. Chem. Phys. **99**, 10070 (1993)

[2] A. Horikoshi and K. Kinugawa, J. Chem. Phys. **119**, 4629 (2003)

[3] D. R. Reichman et al., J. Chem. Phys. **113**, 919 (2000)

[4] A. Horikoshi and K. Kinugawa, in preparation.