

## Forward-Backward Semiclassical Dynamics 法による 量子液体のダイナミクスに関する理論的研究

(Department of Chemistry, University of Illinois) 中山 哲, Nancy Makri

### [序]

古典力学に基づく計算手法である分子動力学(MD)法やモンテカルロ(MC)法は、計算機能力の向上、アルゴリズムの進歩等により大きな発展を遂げ、現在では生体物質など数十万原子系の大規模な計算も可能となってきた。しかしながら、水分子に含まれる水素など軽い原子を扱う場合や分子振動を議論する場合には量子力学に基づいた手法が必要となる。興味ある化学プロセスは本質的に多自由度量子系である場合が少なくなく、その動力学に非常に興味が集まっている。

Forward-Backward Semiclassical Dynamics (FBSD)法は量子多体系ダイナミクスの実用的な計算法として最近我々のグループで開発された手法である。多体系においては量子コヒーレンスが失われやすいことに着目しており、デコヒーレンスを利用した実用的なアプローチといえる。これまで液体水素などの量子液体への応用を行っており、得られた計算結果は実験結果と非常に一致を示し、本手法の有効性と実用性を示してきた。本討論会では、FBSD法を同一粒子(ボーズ、フェルミ粒子)系へと拡張し、液体ヘリウムの超流動状態におけるダイナミクスの計算を発表する。速度相関関数の計算を行い、超流動状態における特徴を議論する。

### [手法]

FBSD法は時間相関関数の物理的な構造に着目した方法であり、時間発展演算子に起因する振動的な被積分関数のためにこれまで困難であった数値計算の問題を克服している。式(1)に示すような有限温度における時間相関関数を考える。 $e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ の部分を  $0 \rightarrow t \rightarrow 0$  (forward-backward) と一つの時間発展とみなし、この部分を半古典力学法(Herman-Kluk)で記述する。この操作により作用積分から来る振動的な部分を著しく軽減することが可能となる。初期密度を表すボルツマン演算子  $e^{-\beta\hat{H}}$  は虚時間経路積分形式で記述する。これにより初期密度は数値的に厳密に求めることが可能となり、ゼロ点エネルギー等の効果を取り入れることができる。最終的に式(1)の右側のように便宜的に書くことができ、実際の計算はモンテカルロ法により  $(x_0, p_0)$  をサンプルし、それぞれのステップにおいて  $(x_0, p_0)$  から古典力学を用いて時間  $t$  まで発展させ  $(x_t, p_t)$ 、物理量を求める形で行う。

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left( e^{-\beta\hat{H}} \hat{A} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{B} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right) \approx \int dx_0 \int dp_0 P_A(x_0, p_0) B(x_t, p_t) \quad (1)$$

同一粒子系への拡張は射影演算子を定義することにより、初期密度の虚時間経路積分形式の中に対称性を導入することで計算を可能とした。相互作用のない一次元モデル系に適用し、同一粒子系の時間相関関数の計算を行い、その妥当性をまず示した。超流動ヘリウムの計算は40個のヘリウム原子を用い、周期境界条件の下で計算を行った。ボーズ統計の影響を見るため、同じ熱力学的条件でボルツマン統計を用いての計算も行った。

### [結果]

図1(a)に  $T = 4.0, 2.5, 1.18$  K (SVP)におけるヘリウム原子の一粒子速度相関関数(式(2))の計算結果を示す。時間  $t = 0$  の値は熱平衡状態の静的性質(この場合は平均運動エネルギーに相当)であり、経路積分モンテカルロ法の結果を再現した。

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \hat{v}_j(0) \cdot \hat{v}_j(t) \rangle \quad (2)$$

相関関数の虚部が大きな値を示しており、この液体の量子効果の大きさを示唆している(古典計算では虚部は存在しない)。ボーズ統計の効果を見るために、参照計算としてボルツマン統計の下での比較計算を行った(図1(b))。まず時間  $t=0$  の部分を見るとボーズ統計の下では運動エネルギーが大きく減少する。これは主にボーズ凝縮を特徴付けるゼロ運動量状態が存在することによる。一方、ボルツマン統計の下ではほとんど変化が見られない。これは熱的励起の影響が小さく(ヘリウム原子の運動エネルギーは約16K/atom)、ゼロ点エネルギーが液体の性質を特徴付けていることを示している。図1(a)からわかるように、転移温度  $T_\lambda = 2.14$  K の上下で相関関数に大きな変化が見られる。ボルツマン統計の下での計算結果と比較すると、超流動状態では相関関数は速く減衰し、負の部分にまで及んでいるのがわかる。これは量子統計に由来するヘリウム原子間の付加的な引力とみなすことができる。

速度相関関数により得られた動的構造因子は中性子散乱による実験結果を良く再現し、スペクトルのピークの高さ、非対称性、線幅などの特徴、とりわけ超流動状態における特徴をとらえることに成功した。本研究は、ヘリウム原子間のポテンシャルのみを経験的に用いており、筆者の知る限り、超流動状態にある液体ヘリウムの実時間相関関数を直接数値計算により求めた最初の研究である。詳細は当日発表する。

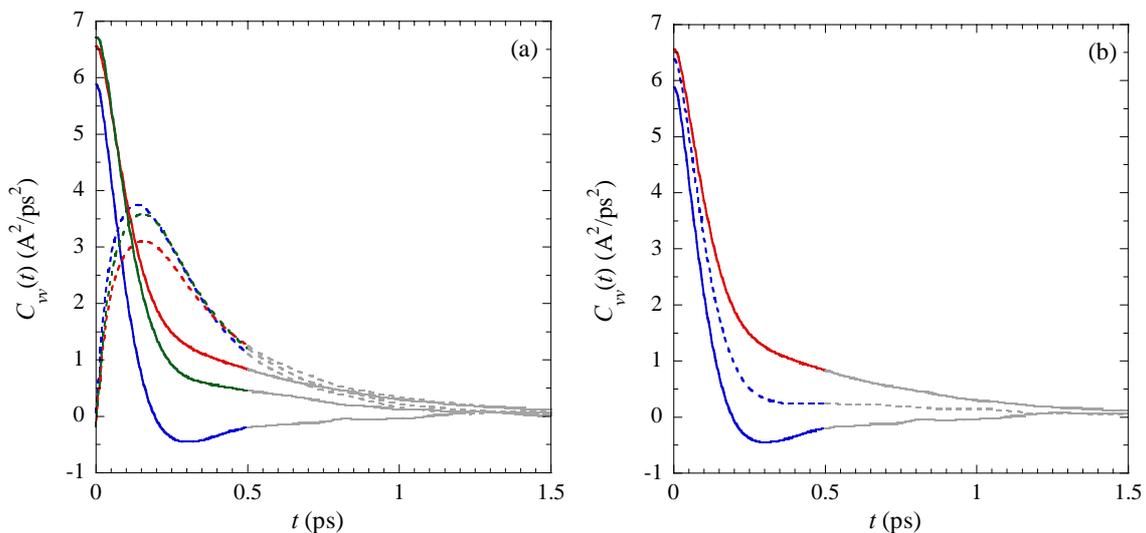


図1 液体ヘリウムの一粒子自己速度相関関数。(a)  $T=4.0$  K,  $\rho=0.01932 \text{ \AA}^{-3}$  (赤),  $T=2.5$  K,  $\rho=0.02179 \text{ \AA}^{-3}$  (緑),  $T=1.18$  K,  $\rho=0.02186 \text{ \AA}^{-3}$  (青)。実線は相関関数の実部、破線は虚部を示す。(b) ボルツマン統計での下での計算結果(破線)との比較。  $T=1.18$  K,  $\rho=0.02186 \text{ \AA}^{-3}$  (青),  $T=4.0$  K,  $\rho=0.01932 \text{ \AA}^{-3}$  (赤)。  $T=4.0$  K では区別が着かない。

### [References]

- A. Nakayama and N. Makri, *Chem. Phys.* **304**, 147 (2004).
- A. Nakayama and N. Makri, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 4230 (2005).