

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750001

研究課題名（和文） 量子液体の動力学的手法の開発とその同種粒子系への拡張

研究課題名（英文） Development of dynamical simulation method for quantum liquids and its extension to identical particle systems

研究代表者

中山 哲（NAKAYAMA AKIRA）

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：10422007

研究成果の概要（和文）：

量子液体に対して数値的に厳密な時間相関関数を求めることを目指し、量子多体系ダイナミクスの新しい手法開発を行った。クラスター展開法を基にした手法であり、少数系の複素時間遷移要素を出来る限り厳密に求め、多体系の遷移要素を構築した。液体水素と液体ヘリウムに本手法を適用し、比較的短時間の範囲で収束が得られ、厳密解に近い値を求めることに成功した。同手法をさらに同種粒子（ボーズ、フェルミ粒子）系の量子液体にも拡張し、同種粒子対称性が時間相関関数に及ぼす影響を調べた。

研究成果の概要（英文）：

We have developed a novel approach to calculate time correlation functions for quantum liquids with the ultimate goal of obtaining numerically exact solutions. This method is based on the cluster expansion technique and the complex-time propagator of the whole system is constructed by those of a few particles systems, which are evaluated quite accurately. We have applied this method to time correlation functions of liquid *para*-hydrogen and liquid helium and succeeded in obtaining converged results for relatively short-time regions. The extension to identical particle systems (Bose and Fermi particles) is also carried and the effects of particle exchanges on the time correlation functions are examined in detail.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学・量子動力学

1. 研究開始当初の背景

プロトン（水素原子）や分子振動等を取り

扱う場合には原子核の量子効果は無視できず、量子力学に基づいた手法が必要となる。溶液中あるいは固体内でのプロトン移動（プ

ロトン伝導)、電子移動、振動緩和など、興味ある化学プロセスの多くは本質的に多自由度量子系であり、反応メカニズムの定量的記述のためには多体系の時間依存型シュレディンガー方程式を解かなければならない。しかし、その数値計算は非常に困難であり、厳密な計算は孤立少数分子系や極端にモデル化された数自由度の系に限られている。化学における多様性を記述、議論する事が出来る汎用的な量子多体系ダイナミクスの方法論の開発は長年にわたる課題である。

最近5年程の間に、米国・イギリスを中心に量子多体系ダイナミクスの実用的な計算手法として様々な近似方法が提案された。当時、申請者もその世界的競争の中心にあり、Forward-Backward Semiclassical Dynamics (FBSD) 法の開発に従事し、FBSD法の有効性と実用性を示してきた。しかし、それらの手法は近似における仮定も様々であり、相互に関連付けられるものでもない。実験値との比較により精度を議論しているのが未だ現状であり、どの手法も標準的、汎用的と呼ぶには程遠い。

応用として、液体水素の速度自己相関関数の計算がベンチマーク的に行われており、相関関数を時間積分して得られる拡散係数はどの手法も実験結果とよい一致を示した。しかし、相関関数自身は $t = \beta\hbar$ (25Kで0.3ps)以下の短時間範囲においても(多くの方法論はその時間範囲では十分に正確と仮定されている)、手法間で明らかな違いが見られる(下図参照)。等方性ポテンシャルからなる単純液体でも不一致が見られることから、分子性液体などの場合にはさらに差異が大きくなると予想される。量子多体系ダイナミクス法の今後の展開のためには、それらの手法の精度、適用性の十分な議論が急務である。

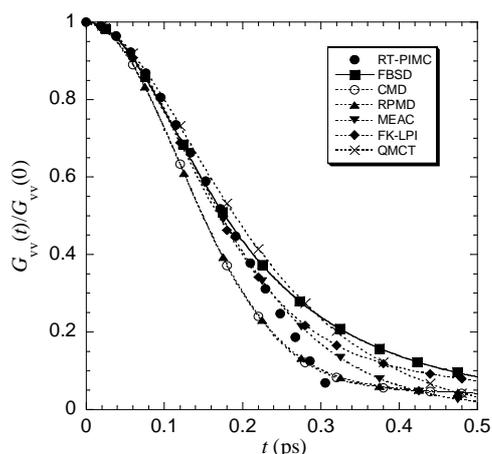


図: 液体水素 (25K) の速度自己相関関数 (方法論の比較)

2. 研究の目的

本研究は、クラスター展開法を基に単純量子液体の数値的に正確な(収束が得られると厳密な値となる)時間相関関数を求める試みである。申請者はこれまでにクラスター展開の第一近似となる二体までの相関を取り入れた計算を行っており、25Kにおける液体水素の時間相関関数を求めている。比較的単純な近似にもかかわらず、その精度は十分に良く、密度による展開がこの液体の場合非常に有効であることがわかっている。また、液体ネオンにも上記の手法を適用し、より詳細な解析を行っている。二体相関までの計算では、どのように長時間ダイナミクスの記述が悪くなるかについての知見も得ている。

本研究では、三体、四体までの相互作用を含んだ時間相関関数を求めることを行う。多くの研究例がある液体水素、常流液体ヘリウム⁴の速度相関関数の計算を行い、他の手法の結果と比較し、詳細な精度検証を行う。その後、同種粒子系へと本手法を拡張し、超流動ヘリウム³、液体ヘリウム³(³He)の時間相関関数の計算を行う。

3. 研究の方法

対象とする液体の構成粒子からなる小さな系(二体、三体等)を孤立系として扱い、基底関数法(グリッド法)を用いて数値的に厳密な複素時間遷移要素を求める。それらを有効ポテンシャルの形で記述し、クラスター展開法に従って量子液体の複素時間遷移要素を構築する。最終的にはモンテカルロ積分により時間相関関数を求める。本手法を液体水素(25K)、液体ヘリウム(4K)へと適用し、他の手法、実験結果と比較、精度検証を行う。さらに、同種粒子系へと拡張する。

4. 研究成果

最初に、三体効果を取り入れるプログラム開発を行った。三体の遷移要素は短時間の二体遷移要素から数値積分を繰り返すことで得た。9次元のデータとなるため多項式フィットを行い、モンテカルロ計算で簡単に数値評価できるようにした。また、多項式フィットが困難な領域では参照点を利用する重み付き最小二乗法による内挿法で評価できるようにした。結果、三体相関の導入により、精度が大幅に上がることを確認した。二体相関のみの計算と同様に、時間依存しない物理量の変化を求めることで遷移要素の精度を評価した。長時間では多体効果の影響が顕著になってくるため精度は落ちるが、二体と三体の比較を行うことにより、短時間で一致している時間領域では数値的に正確な解が得

られたと言える。

次の段階として、四体まで取り入れるようにプログラムの変更を行った。四体系の複素時間遷移要素の数値評価であるが、基底関数法ではコストが大きく、十分な精度を得ることができなかったために、半古典論を基にした近似計算手法で求めた。遷移要素のデータは多次元であり、メモリ内に保存することが出来なかったために、モンテカルロ計算で逐一求めることとした。また、二体系から三体系、三体系から四体系の遷移要素をガウス積分による数値積分で求めることができるようにプログラムの拡張も行った。これにより、原理的にはすべての相関を自動的に取り入れることが可能となった。

同種粒子系の拡張に対しては、まず、ボーズ粒子系への適用を行った。二次元の Lennard-Jones ボーズ流体へと適用し、ボルツマン統計の下での計算と比較を行い、時間相関関数における同種粒子の効果を議論した。また、Fixed Node Approximation を利用してフェルミ系への応用も試み、ボーズ流体系と同様に、二次元の Lennard-Jones フェルミ流体へと適用した。結果、ボルツマン、ボーズ系の時間相関関数と比較すると、フェルミ系では粒子間の反発がより顕著になることが示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu, "Competing effects of rare gas atoms in matrix isolation spectroscopy: A case study of vibrational shift of BeO in Xe and Ar matrices", J. Chem. Phys, **136** (5), 054506 (2012) (8 pages), DOI: 10.1063/1.3680562, 査読有
2. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Ultrafast nonradiative decay of electronically excited states of malachite green: *ab initio* calculations", J. Phys. Chem. A, **115** (32), 8808-8815 (2011), DOI: 10.1021/jp203415m, 査読有
3. K. Katayama, T. Shoji, K. Naito, T. Eitoku, and A. Nakayama, "Photolysis mechanism of a squarylium dye", J. Photochem. Photobiol. A, **214** (2-3), 264-268 (2010), DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.009, 査読有

4. Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, "Ab initio molecular dynamics simulation of photoisomerization in azobenzene in the $n\pi^*$ state", J. Chem. Phys. **131** (19), 194306 (2009) (10 pages), DOI: 10.1063/1.3263918, 査読有

5. A. Nakayama, T. Taketsugu, and M. Shiga "Speed-up of ab initio hybrid Monte Carlo and ab initio path integral hybrid Monte Carlo simulations by using an auxiliary potential energy surface", Chem. Lett. **38** (10), 976-977 (2009), DOI: 10.1246/cl.2009.976, 査読有

6. D. Kina, P. Arora, A. Nakayama, T. Noro, M. S. Gordon, and T. Taketsugu, "Ab initio QM/MM excited-state molecular dynamics study of coumarin 151 in water solution" Int. J. Quantum Chem. **109** (10), 2308-2318 (2009), DOI: 10.1002/qua.22157, 査読有

7. A. Nakayama, N. Seki, and T. Taketsugu, "Efficient sampling for *ab initio* Monte Carlo simulation of molecular clusters using an interpolated potential energy surface", J. Chem. Phys. **130** (2), 024107 (2009) (10 pages), DOI: 10.1246/cl.2009.976, 査読有

[学会発表] (計 12 件)

1. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Computational study of relaxation pathways in electronically excited states of dye molecules in the gas and solution phases", the 5th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC5), Rotorua, New Zealand, Dec. 9-13, 2011.
2. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Nonradiative decay of electronically excited states of triphenyl methane dyes", the 14th Asian Chemical Congress (14ACC), Bangkok, Thailand, Sep. 5-8, 2011.
3. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Ultrafast deactivation channel of electronically excited states of diphenyl and triphenyl methane dyes", WATOC2011, Santiago de Compostela, Spain, Jul. 17-22, 2011.

4. A. Nakayama, K. Niimi, Y. Ono, and T. Taketsugu, "Competing effects of rare gas atoms in matrix isolation spectroscopy: A case study of vibrational shift of BeO in Xe and Ar matrices", MATRIX2011, UBC, Vancouver, Canada, Jul. 10-15, 2011.

5. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Efficient sampling for *ab initio* Monte Carlo simulations of molecular clusters using an auxiliary potential energy surface", PACIFICHEM 2010, Symposium on Advances in Quantum Monte Carlo, Honolulu, HI, Dec. 15-20, 2010.

6. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Ultrafast radiationless decays of electronically excited state of malachite green: *ab initio* calculations", PACIFICHEM 2010, Symposium on Molecular Theory for Real Systems and Chemical Reactions (#138), Honolulu, HI, Dec. 15-20, 2010.

7. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Water oxidation in single-site ruthenium metal complex: *ab initio* molecular dynamics simulations", The 70th Okazaki International Conference on Molecular mechanism of photosynthetic energy conversion: the present research and future prospects, Okazaki, Japan, Dec. 4-6, 2010.

8. 中山哲、「凝縮系の量子シミュレーション」第11回大つくば物理化学セミナー、2010年11月12-13日、城西大学鋸南セミナーハウス、安房郡鋸南町。

9. 中山哲、「理論化学・計算化学とは？ - 分子科学の視点から -」、第26回緑陰セミナー、2010年7月3-4日、札幌市青少年山の家、札幌。

10. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Ultrafast radiationless decays of electronically excited state of malachite green: *ab initio* calculations", Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry, Port Dickson, Malaysia, Dec. 21-23, 2009.

11. 中山哲、「経路積分法を基にした分子シミュレーション」、東海理論化学セミナー、2009年12月12日、岐阜大学地域科学部、岐阜。

12. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Efficient sampling for *ab initio* Monte Carlo simulation of molecular clusters using an interpolated potential energy surface", ICQC2009, Helsinki, Finland, June 22-27, 2009.

[図書] (計 2 件)

1. A. Nakayama and T. Taketsugu, "Enhancement of sampling efficiency in *ab initio* Monte Carlo simulations using an auxiliary potential energy surface", Advances in Quantum Monte Carlo (ACS Symposium Series 1094), edited by S. Tanaka, S. M. Rothstein, and W. A. Lester Jr., Chapter 3, pp 27-40, DOI: 10.1021/bk-2012-1094.ch003

2. T. Taketsugu, D. Kina, A. Nakayama, T. Noro, and M. S. Gordon, "QM/MM study of excited state solvation dynamics of biomolecules", Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited States, edited by K. -L. Han and G. -J. Zhao (Wiley, 2010) pp 579-588.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 哲 (NAKAYAMA AKIRA)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号: 10422007

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし