

解説

EXAFS の温度依存性で見る固体の非調和熱振動： その歴史的背景と量子統計力学的検討

横山 利彦

東京大学大学院理学系研究科*

Anharmonic Vibration of Solids Observed by Temperature Dependence of EXAFS: Historical Background and Quantum-Statistical Studies

Toshihiko YOKOYAMA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo

Temperature dependence of EXAFS (extended x-ray-absorption fine structure) is reviewed, which has been studied in order to fundamentally understand EXAFS spectroscopy itself and to obtain detailed information on anharmonic vibration of solids. Several key works are briefly introduced from a historical point of view, and recent our studies are subsequently reviewed. Experimentally, EXAFS provides a radial distribution function around an x-ray-absorbing atom, which is often parameterized with the cumulants (moments) of the distribution. For the description of the EXAFS cumulants which originate from anharmonic vibration, two different quantum-statistical approaches are proposed: the perturbation method and the path-integral effective classical potential method. These two methods are formulated and the results of numerical calculations are comparatively discussed, together with the help of experimental data.

1. はじめに

EXAFS (広域 X 線吸収微細構造, extended x-ray-absorption fine structure) は, 局所構造解析手段として, 結晶・非晶質・溶液・液体・触媒・生体・鉱物・表面・界面など非常に幅広い分野に应用されている分光学的手法である。特に単結晶でない系には非常に有力な構造解析手法となる。EXAFS により得られる情報は主として X 線を吸収する元素周辺に位置する原子の配位数と原子間距離である。しかしながら, そもそも EXAFS は X 線吸収元素のまわりの動径分布関数を反映するものであるから, 配位数 (動径分布関数の積分値) や原子間距離 (動径分布の平均位置) 以外にもより高次の情報が含まれている。2 次の情報, 即ち, 動径分布の分散はいわゆる Debye-Waller の温度因子と呼ばれ, 熱振動の振幅や静的な歪みによる disorder を表す。3 次の情報は動径分布の非対称性を示し, 非調和性に関係する物理量である。これらは固体の基本的な熱的性質である弾性定数 (の温度変化) や熱膨張, ひいては固体中の原子間ポテンシャルと直接対応し, EXAFS で得られる情報は貴重である。

筆者は10年以上前から, EXAFS の温度依存性と原子間ポテンシャルとの対応に関する実験的・理論的研究を行ってきた。本稿では, まず, EXAFS の温度依存性がこれまでどのように扱われてきたかを歴史として振り返ってみたい。その後で筆者の最近の理論的研究を概説する。EXAFS の温度依存に関する理論といっても, とどのつまりは原子の非調和振動をいかに量子統計力学的に解き, EXAFS で得られる物理量の熱平均を計算するかである。量子統計力学における計算手法は摂動展開法と経路積分法がある。これまでの結果から両者の長所短所およびその限界などについて解説する。

2. EXAFS の温度依存に関する歴史的背景

2.1 調和振動

1971年, Sayers, Stern, Lytle¹⁾ がフーリエ変換法の導入で, EXAFS の理論式

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = A_0(k) e^{-2\sigma^2 k^2} \sin(2kR + \phi(k)) \quad (1)$$

* 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL: 03-5841-4333 FAX: 03-3812-1896 E-mail: toshi@chem.s.u.tokyo.ac.jp

を確立した。ここで、 k は光電子の波数、 μ は吸収係数、 μ_0 は仮想的な単独原子の吸収係数であり、簡単のため吸収原子まわりの配位原子は1種類としている。 $\chi(k)$ は実験的に得られるスペクトル (EXAFS 関数) である。 $A_0(k)$ は温度に (ほとんど) 依存しない振幅、 R は原子間距離、 $\phi(k)$ は位相シフトである。この時点で既に Debye-Waller 温度因子 $\exp[-2\sigma^2 k^2]$ (σ^2 は Gauss 型動径分布の分散) が導入されていることがわかる。

いま、系に静的歪みがなく、かつ、独立振動子 (Einstein) モデルが成り立つとすると、量子統計力学の初歩の教科書に従って

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 \coth(-\beta\hbar\omega) \quad (2)$$

が得られる。ここで、 $\sigma_0^2 = \hbar/(2\mu\omega)$ (\hbar は Planck 定数を 2π で除したもの、 μ は換算質量、 ω は Einstein 振動数)、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ (k_B は Boltzmann 定数、 T は温度) である。つまり、EXAFS と調和ポテンシャルが Einstein モデルの範囲で対応付けられたことになる。

1976年、Beni と Platzman²⁾が Debye モデルを EXAFS の Debye-Waller 因子に適用した。fcc や bcc の単原子固体 (金属や希ガス結晶など) などの光学フォノンが存在しない系に Einstein モデルを適用しても物理的に意味のある結果になりにくい、Debye モデルの導入で固体への応用の道がかなり開けた。今日でもこの表式は超微粒子や薄膜などの Debye 温度を実験的に求める手段としてよく利用されている。

一方、分子に関しては EXAFS の応用があまりなされないため検討がやや遅れたが、1984年に Boland と Baldeschwieler³⁾は、多原子分子の調和振動に関して検討した。彼らは、多体力である変角振動なども考慮し、基準振動解析による理論的考察を行っている。このころから徐々に実験的研究にも温度変化 EXAFS が利用され始めた。筆者が超微粒子・担持クラスターの温度変化 EXAFS を始めたのも1985年であった⁴⁾。

2.2 動径分布の非対称性とキュムラント展開

これまでの話は調和近似に基づいた理論的考察であった。これが非調和振動を取り入れた理論に発展する前に、EXAFS の解析手法の発展があった。式(1)は前述の通り動径分布を Gauss 関数で記述している。つまり調和近似である。1979年、Eisenberger と Brown⁵⁾は動径分布関数に非対称性が存在する場合の問題点を指摘した。X 線回折においては、温度因子を Gauss 関数のまま非調和性の大きい固体を解析しても、非調和性に由来するはずの熱膨張を格子定数として正しく記述できる。一方、EXAFS では、非対称分布を示す系を Gauss 分布で近似して解析すると原子間距離は異常に短く求められてしまうことがわかった。熱膨張を正しく記述するどころか原子間距離は温度

上昇とともに短縮してしまうことが示唆され、いったんは分布の非対称性が大きい系に EXAFS は適用しにくいと憂慮された。

1983年、G. Bunker⁶⁾は非対称分布の解析法としてキュムラント展開法を導入した。これにより EXAFS の理論式は

$$\chi(k) = A_0(k) \exp \left[-2C_2 k^2 + \frac{2}{3} C_4 k^4 - \dots \right] \times \sin \left[2kR + \phi(k) - \frac{4}{3} C_3 k^3 + \dots \right] \quad (3)$$

のように補正された。ここで C_n は n 次のキュムラントで、動径分布のモーメントと次のような関係がある。

$$R = \langle r \rangle, \quad C_2 = \langle (r-R)^2 \rangle, \quad C_3 = \langle (r-R)^3 \rangle, \\ C_4 = \langle (r-R)^4 \rangle - 3C_2^2, \dots \quad (4)$$

ここで $\langle \rangle$ は動径分布に基づいた熱平均を示す。この表式により Gauss 分布近似では本質的に扱えなかった熱膨張などの非調和性を正しく記述できるようになり、問題点とされていた非調和性がむしろ有益な情報であると考えられるようになった。モデルに依存しないこの方法は今日でもっとも一般的な解析手法として広く用いられている。欠点は展開であるということで Gauss 分布から大きくはずれる分布には展開項が多くなり実際上利用できない (経験的には4次が限界で、通常 C_4 は誤差が非常に大きい)。現在までより直接的に動径分布を導出する手法が開発されつつあるが、この点はここでは割愛させていただく。

2.3 摂動論に基づく非調和振動の導入

キュムラント展開法により EXAFS から非調和性に関する情報が実験的に得られることになり、キュムラントと原子間ポテンシャルとの関係が注目された。1989年、Yokoyama ら⁷⁾は Morse ポテンシャルや Madelung ポテンシャルを仮定し、独立振動子近似の範囲で、古典統計力学的に、2次3次のキュムラント C_2, C_3 とポテンシャル定数間の関係を求めた。金属・イオン結晶などの実験データと比較検討し、熱膨張やイオン結晶の Madelung 定数がかなり定量的によく再現されることが示された。

1991年、Rabus⁸⁾は量子統計力学的に、独立振動子近似 (非調和 Einstein モデル) の範囲で R, C_2, C_3 とポテンシャル定数間の関係を導出した。この研究は未発表であったが、1993年、Frenkel と Rehr⁹⁾が一次摂動展開法を用いて同じ結果を得た (摂動展開法に関しては後述する)。同じく1993年、Fujikawa と Miyana¹⁰⁾が Green 関数を用いた一次展開法で一気に3次元固体に適用できる一般的な表式を導出、一次元モデルへの応用例を示した¹¹⁾。これにより理論的には摂動法によって EXAFS のキュムラ

ントを解くという命題はほぼ完成したといえる。

2.4 摂動理論と実験の比較

これまで述べた事項はある程度客観的な歴史である。本稿では、これ以降、1993年以来筆者らがこの問題にどう対応してきたかを概説する。筆者らはともかく実験と理論の比較を行うことで、EXAFS からどのような情報が得られるものかに注目した。最終的な目標は固体や固体表面の振動が EXAFS でどこまでわかるかであったが、さしあたり比較の目的で素性のわかっている分子から検討を始めた。

1996年、二原子分子 Br_2 と最も単純な多原子分子である直線三原子分子（気体 HgBr_2 など）を例として実験的に得られたキュムラントから3次の非調和ポテンシャルの決定を試みた^{12,13}。直線三原子分子の理論式は、基準振動を基底として一次摂動展開法により導出した。 Br_2 に関しては2, 3次の力の定数が Raman の文献値とよく一致した。三原子分子の3次の力の定数は文献値がなかったが、2次の力の定数は IR, Raman の文献値とよく一致した。EXAFS により2, 3次の力の定数が定量的に求められることが示された。さらに続いて、同じ1996年、正八面体^{14,15}や正四面体¹⁶分子に拡張し、特に多体力である変角振動が非調和性にどのように効いてくるかを検討した。分子の非調和振動を調べる手段として EXAFS が適切であるとは考えにくい、これらの基礎的な検討から、固体や固体表面の非調和振動を研究する上で EXAFS はかなり定量的に信頼できる情報を与えるだろうと確信できた。

1997年から固体への適用を試み、まず固体 Kr の熱膨張や非調和性を解析した¹⁷。この研究は後述する。3次元固体の表式は既に Fujikawa と Miyanaga¹⁰により一般式が導出されていたが、実際に数値計算することは極めて難解であった。そのためこの際は固体 Kr をクラスターで近似して計算した。クラスターで近似したため信頼できる情報は第1配位圏のみにとどまった。高配位の情報を理論的に解釈するため古典的なモンテカルロシミュレーションを行った。第一配位圏の量子論的解釈と高配位圏の古典的解釈はともに成功を収めたが、量子摂動展開に限界を感じた研究でもあった。

2.5 経路積分法

摂動展開法の短所は以下のものであろう。まず、非調和性が大きい場合一次摂動では不十分である。特に4次以上のキュムラントは初項にすでに二次摂動項が入ってきてしまう。非調和 Einstein モデルでは二次摂動による C_4 の表式が利用可能な形で導出できる¹⁸が、多原子分子や固体では式の導出が難解な上、実際に数値計算を行うことはほとんど不可能であろう。また、固体において、分子の変角振動のような多体力をうまく導入することは難しい。多体力は共有結合性結晶（変角）の他、金属（自由電子とイ

オン核）でも重要であり、固体の振動を扱うのに導入が求められるものである。

量子統計力学において有限温度の物理量を計算する他の手法として経路積分法がある。分子や固体中の原子の振動を取り扱う場合、我々は大抵の場合固有関数と基底として頭の中を逆空間（分子ならエネルギー固有値）に置き換えている。しかしながら固体の振動は必ずしも逆空間の描像の方が都合いいとは限らない。そもそも EXAFS は、振動分光のような固有値を観測するものではなく、吸収原子と配位原子の実空間上での運動を反映するものであるから、固有関数に分解できるものではない。つまり実空間の方が考えやすいともいえる。量子論を実空間描像とし古典論的に取り扱うのが経路積分法である。古典論的とはいっても、経路積分が量子力学を完全に満足するものであることはいままでの間もない。

1997年、Fujikawa ら¹⁹は EXAFS のキュムラントと原子間ポテンシャルの関係を経路積分有効古典ポテンシャル (path-integral effective classical potential, PI-ECP) 法により求めた。文献¹⁹は経路積分を EXAFS のキュムラントに適用した最初の研究である。非調和 Einstein モデルの範囲ではあったが、非調和性が大きく摂動法では近似し得ないポテンシャルにおいても経路積分法が有効であることが示された。

この研究を受けて、筆者は、1998年、PI-ECP 法による計算と実験データを比較検討することを試みた^{18,20,21}。ここで取り上げたのは二原子分子 Br_2 、固体 Kr, Ni, Cu などであった。PI-ECP 法を二原子分子に適用することは直ちに行え、数値計算も容易である。一方、希ガス固体の熱的性質などを描写するのに有効な方法としても用いられてきているが^{22,23}、これらで検討された物理量は比熱などの熱力学的諸量であり、分配関数のみの導出で十分である。EXAFS のキュムラントは決して分配関数から導出できないのでさらに理論的検討が必要であった。この点は EXAFS が一次元の情報であることが幸いし、密度行列も一次元（結合方向）の射影のみをとればよいことがわかった。さらに、希ガス固体のような二体ポテンシャル近似がよく成り立つ系の他に、金属のような多体力の結合を作る場合に PI-ECP 法を適用することを試みた。金属の熱的性質を PI-ECP 法で検討した研究はこれまでなく、これは一般的な立式が難解であったためである。ところが、金属の古典的モンテカルロ (MC) シミュレーションでよく用いられる EAM (embedded-atom method)^{24,25}が PI-ECP 法にあてはめやすい表式であることを発見し、EAM 法なら金属への適用も可能であることがわかった。

PI-ECP 法は後述するがかなり大胆な近似を導入する。より厳密な経路積分法として経路積分モンテカルロ (path-integral Monte-Carlo, PIMC) 法が知られている。将来はともかく現状で PIMC 法は数値計算に莫大な時間を要し、かえって計算精度を落とすことになりかねない。

今のところ EXAFS の温度変化に PIMC 法が採用されたことはない。

この経路積分法の研究で筆者の目的はある程度果たせ、研究は一段落した。以下の章で筆者らが行った研究を解説する。多次元系の表式の導出はあまりにも複雑なので、摂動展開法に関しては非調和 Einstein モデルに限り、これらの詳細は原著論文を参照していただくこととする。以下、摂動展開法の表式 (非調和 Einstein モデル)、PI-ECP 法の理論 (単原子 Bravais 格子固体)、摂動計算の例 (固体 Kr のクラスター近似)、摂動展開法と PI-ECP 法の比較 (二原子分子 Br₂)、PI-ECP 計算の例 (固体 Ni) の順に概説する。

3. 摂動展開法による EXAFS のキュムラント

ここでは独立非調和振動子モデルに基づいて、EXAFS の 4 次までのキュムラントを 2 次摂動法により導出する概略を述べる。多次元系 1 次摂動法の結果は文献 10, 11, 12, 14, 17) を参照されたい。

量子力学的ハミルトニアン H が $H=H_0+H'$ (H_0 は無摂動項, H' は摂動項) で記述され, H_0 の固有値 E_n , 固有関数 $|n\rangle$ は既知とする。密度演算子 $\exp[-\beta H]$ を

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta H_0} f(\beta) \quad (5)$$

と置くと, $f(\beta)$ は積分方程式

$$f(\beta) = 1 - \int_0^\beta e^{\beta' H_0} H' e^{-\beta' H_0} f(\beta') d\beta' \quad (6)$$

を満たす。これを逐次的に解くことで任意の物理量 M の熱平均 $\langle M \rangle$ が

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} M e^{-\beta H_0} f(\beta), \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta H_0} f(\beta) \quad (7)$$

により摂動的に計算できる。ここで Tr はトレース, Z は分配関数である。二次摂動展開では $f(\beta)$ は

$$f(\beta) = 1 - \int_0^\beta \tilde{H}'(t_1) dt_1 + \int_0^\beta \int_0^{t_1} \tilde{H}'(t_1) dt_1 \tilde{H}'(t_2) dt_2 dt_1 \quad (8)$$

で与えられる。但し, $\tilde{H}' = e^{\beta H_0} H' e^{-\beta H_0}$ (ハミルトニアンの相互作用表示) である。

独立非調和振動ポテンシャル $V(r)$ (r は原子間距離) を

$$V(r) = \frac{1}{2} \kappa_0 (r-r_0)^2 - \kappa_3 (r-r_0)^3 + \kappa_4 (r-r_0)^4 \quad (9)$$

で与えることとする。(9)式第1項は調和項で無摂動項となり, 第2,3項を摂動項 H' と見なす。調和振動子の固有関数を基底として, (7,8)式の積分を解析的に実行すると, 分配関数 Z は最終的に

$$Z \cong Z^{(0)} + Z^{(1)} + Z^{(2)} \quad (10)$$

$$Z^{(0)} = \frac{1}{1-z}$$

$$Z^{(1)} = \frac{\kappa_4 \sigma_0^4}{k_B T} \frac{3(1+z)^2}{(1-z)^3}$$

$$Z^{(2)} = \frac{\kappa_3^2 \sigma_0^6}{(\hbar\omega)(k_B T)} \frac{11z^2 + 38z + 11}{(1-z)^3}$$

で与えられる。但し, $z = \exp[-\beta\hbar\omega]$ である。全く同様にして,

$$R \cong r_0 + \frac{6\kappa_3 \sigma_0^4}{\hbar\omega} \frac{1+z}{1-z} \quad (11)$$

$$C_2 \cong C_2^{(0)} + C_2^{(1)} + C_2^{(2)} \quad (12)$$

$$C_2^{(0)} = \sigma_0^2 \frac{1+z}{1-z}$$

$$C_2^{(1)} = -\frac{\kappa_4 \sigma_0^6}{\hbar\omega} \frac{12(1+z)^2}{(1-z)^2} - \frac{\kappa_4 \sigma_0^6}{k_B T} \frac{24z(1+z)}{(1-z)^3}$$

$$C_2^{(2)} = \frac{\kappa_3^2 \sigma_0^8}{(\hbar\omega)^2} \frac{4(13z^2 + 58z + 13)}{(1-z)^2} + \frac{\kappa_3^2 \sigma_0^8}{(\hbar\omega)(k_B T)} \frac{24z(1+z)}{(1-z)^3}$$

$$C_3 \cong C_3^{(1)} = \frac{\kappa_3 \sigma_0^6}{\hbar\omega} \frac{4(z^2 + 10z + 1)}{(1-z)^2} \quad (13)$$

$$C_4 \cong C_4^{(1)} + C_4^{(2)} \quad (14)$$

$$C_4^{(1)} = -\frac{\kappa_4 \sigma_0^8}{\hbar\omega} \frac{12(z^3 + 9z^2 + 9z + 1)^2}{(1-z)^3}$$

$$-\frac{\kappa_4 \sigma_0^8}{k_B T} \frac{144z^2}{(1-z)^3}$$

$$C_4^{(2)} = \frac{\kappa_3^2 \sigma_0^{10}}{(\hbar\omega)^2} \frac{12(5z^3 + 109z^2 + 109z + 5)}{(1-z)^3} + \frac{\kappa_3^2 \sigma_0^{10}}{(\hbar\omega)(k_B T)} \frac{720z^2}{(1-z)^4}$$

などが得られる。ただし, R, C_3 に関しては一次摂動にとどめてある。 C_2 や C_4 の一次摂動項はいずれも負で, 二次摂動項が正となる。注意したいのは, これらの一次二次摂動項が同じオーダーの大きさであるということである。

多次元系ではこれらの計算は極めて複雑になる。一次摂動においては最終的な表式は比較的簡単ではあるが, 数値計算は $3N$ 次元の m 次のキュムラントの演算において

$(3N)^{m+1}$ 倍も大変になり現実的ではない。現状では100原子程度のクラスターを一次摂動の範囲で3次キュムラントまで数値計算するくらいが妥当な程度だと思う。

4. 経路積分有効古典ポテンシャル法

ここでは多次元系の経路積分有効古典ポテンシャル (PI-ECP) 法の概略を示す。より詳細は文献20, 22, 23)を参照されたい。Feynmanの経路積分理論によると密度行列 $\rho(\mathbf{X})$ (\mathbf{X} は $3N$ 次元の実空間直交座標) は

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{X}) &= \frac{1}{Z} \langle \mathbf{X} | e^{-\beta H} | \mathbf{X} \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \int_{(\mathbf{X}, 0) = (\mathbf{X}, \hbar\beta)} \mathcal{G}[\mathbf{X}(u)] e^{-A[\mathbf{X}(u)]/\hbar} \quad (15)\end{aligned}$$

のような汎関数積分の形で表現される。 $A[\mathbf{X}(u)]$ は Euclidean action と呼ばれるもので、

$$A[\mathbf{X}(u)] = \int_0^{\hbar\beta} du \left[\frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}}(u) \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}}(u) + V[\mathbf{X}(u)] \right] \quad (16)$$

ある。但し、 \mathbf{M} は質量を表す対角行列である。この汎関数積分は自由粒子や調和振動子を除いてももちろんほとんど解けない。PI-ECP法はこれを変分的に解くもので、Euclidean action に試行関数 $A_0[\mathbf{X}(u)]$ を充てる。調和振動子が良好な試行関数であることは自明であるから、

$$\begin{aligned}A_0[\mathbf{X}(u)] &= \int_0^{\hbar\beta} du \left[\frac{1}{2} \dot{\mathbf{X}} \mathbf{M} \dot{\mathbf{X}} + w(\bar{\mathbf{X}}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \mathbf{F}(\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}}) \mathbf{F}(\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}}) \right] \quad (17)\end{aligned}$$

と置く。ここで

$$\bar{\mathbf{X}} = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} du \mathbf{X}(u) \quad (18)$$

は平均の経路を示し、力の定数 \mathbf{F} とスカラーポテンシャル w は変分パラメータである。直交座標 \mathbf{X} は線形変換 $\mathbf{Q} = \mathbf{U} \mathbf{M}^{1/2} (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}})$ により基準座標 \mathbf{Q} に変換される。ただし \mathbf{U} は行列 $\mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{M}^{-1/2}$ の固有ベクトルである。ゆえに、

$$A_0[\mathbf{X}(u)] = \int_0^{\hbar\beta} du \left[\frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}} \dot{\mathbf{Q}} + \frac{1}{2} \mathbf{Q} \omega^2 \mathbf{Q} + w(\bar{\mathbf{X}}) \right] \quad (19)$$

調和振動子の密度行列 $\rho_0(\mathbf{X})$ は正解が得られており、

$$\begin{aligned}\rho_0(\bar{\mathbf{X}}) &= \frac{e^{-\beta w(\bar{\mathbf{X}})}}{\text{del } \mathbf{M}^{-1/2}} \prod_k \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^2\beta}} \frac{f_k}{\sinh f_k} \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha_k}} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{Q}_k e^{-(Q_k - \bar{Q}_k)^2/2\alpha_k} \quad (20)\end{aligned}$$

で与えられる。但し、

$$\alpha_k = \frac{\hbar}{2\omega_k} \left(\coth f_k - \frac{1}{f_k} \right), \quad f_k = \frac{\beta\hbar\omega_k}{2} \quad (21)$$

であり、 α_k は波数 \mathbf{k} のフォノンに関する量子論的揺らぎと古典論的揺らぎの差である。任意の物理量 M の熱平均 $\langle M \rangle_0$ は

$$\begin{aligned}\langle M \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \int d\bar{\mathbf{X}} \rho_0(\bar{\mathbf{X}}) M(\bar{\mathbf{X}}) \\ &= \frac{1}{Z_0} \frac{1}{\text{det } \mathbf{M}^{-1/2}} \frac{1}{(2\pi\hbar^2\beta)^{3N/2}} \\ &\quad \times \int d\bar{\mathbf{X}} e^{-\beta V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})} \langle M(\bar{\mathbf{X}} + \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{U} \mathbf{Q}) \rangle \quad (22)\end{aligned}$$

で計算できる。《 》は量子揺らぎに関する $3N$ 次元の積分平均をとることを示す。 $V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})$ はいわゆる有効古典ポテンシャル

$$V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}}) = w(\bar{\mathbf{X}}) + \frac{1}{\beta} \sum_k \ln \frac{\sinh f_k}{f_k} \quad (23)$$

である。高温極限で、 α_k は0であり、 $V_{\text{eff}}(\bar{\mathbf{X}})$ は古典的ポテンシャルと一致する。

最適化は Jensen-Feynman 不等式

$$F \leq F_0 + \frac{1}{\beta\hbar} \langle A - A_0 \rangle_0 \quad (24)$$

により行われる。ここで、 F, F_0 はそれぞれ真の自由エネルギー及び試行関数による自由エネルギーである。結果的な変分条件は

$$\langle V(\bar{\mathbf{X}} + \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{U} \mathbf{Q}) \rangle = w(\bar{\mathbf{X}}) + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2(\bar{\mathbf{X}}) \alpha_k(\bar{\mathbf{X}}) \quad (25)$$

$$\langle \nabla \nabla V(\bar{\mathbf{X}} + \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{U} \mathbf{Q}) \rangle = \frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j} V(\bar{\mathbf{X}}) \quad (26)$$

となる。式(20)の $\rho_0(\mathbf{X})$ を用いて EXAFS のキュムラントが計算できる。

しかしながら、多次元系では(20), (25), (26)式の積分がすべて $3N$ 次元となってしまう、摂動法と同様にこのままでは数値計算が絶望的である。ここで low coupling ap-

proximation を導入する。これは w や ω^2 が $\bar{\mathbf{X}}$ に依らないと仮定するものである。簡単のため単原子 Bravais 格子 (原子質量 m , 原子数 N) を考える。3×3 力学的行列 \mathbf{D} は

$$\mathbf{D} = \sum_j \mathbf{F}_{oj} \exp [\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{oj}] \quad (27)$$

と書ける。但し、 \mathbf{F}_{oj} は原子 o, j に関する \mathbf{F} の 3×3 成分、 \mathbf{R}_{oj} は原子 o を基準とした j の位置ベクトルである。行列 \mathbf{D} の固有値、固有ベクトルを $m\omega_{k\mu}^2, \mathbf{e}_{k\mu}$ とする ($\mu=1, 2, 3$ はフォノンの分枝を示す)。式(23)の $V_{eff}(\bar{\mathbf{X}})$ を計算するのに、さらに簡単のため二体ポテンシャルを仮定する。このとき $V_{eff}(\bar{\mathbf{X}})$ は

$$V_{eff}(\mathbf{X}) = \sum_{i \neq j} u(R_{ij}) + \sum_{i \neq j} \left\{ [u''(R_{ij}) - u''(R_{ij}^0)] \sigma_{ij}^{(2)L} + \left[\frac{u'(R_{ij})}{R_{ij}} - \frac{u'(R_{ij}^0)}{R_{ij}^0} \right] \sigma_{ij}^{(2)T} \right\} \quad (28)$$

となる。ここで $u(R_{ij})$ は原子 i, j 間の距離 R_{ij} における二体ポテンシャル、 R_{ij}^0 は平行原子間距離、 $\sigma_{ij}^{(2)L}, \sigma_{ij}^{(2)T}$ はそれぞれ α_k の縦横方向の射影で、

$$\sigma_{ij}^{(2)T} = \frac{2}{Nm} \sum_{k, \mu} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}^0) (\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 \cdot \mathbf{e}_{k\mu})^2 \alpha_{k\mu} \quad (29)$$

$$\sigma_{ij}^{(2)L} = \frac{2}{Nm} \sum_{k, \mu} (1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}^0) (1 - (\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0 \cdot \mathbf{e}_{k\mu})^2) \alpha_{k\mu} \quad (30)$$

で表せる。 $\hat{\mathbf{R}}_{ij}^0$ は \mathbf{R}_{ij}^0 の単位ベクトルである。 $\sigma_{ij}^{(2)L}$ は EXAFS の Debye-Waller 因子の量子論と古典論の差である。式(28)の第一項は古典的ポテンシャルで、これに第2, 3項の量子論的補正が加わったのが有効古典ポテンシャルである。

全ポテンシャルエネルギーが二体ポテンシャルの和で記述できる希ガス結晶などの場合は上式がそのまま使用できる。一方、固体金属のポテンシャルとしては多体力が重要で、embedded-atom method (EAM) がよく用いられる。これは密度汎関数法の理論式に経験的パラメータを与えるもので、系のポテンシャル V を

$$V = \sum_i V_i = \sum_i \left[F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \right] \quad (31)$$

のように書く。ここで $\rho_{h,i}$ は原子 i の位置における原子 i 以外の host による電荷密度で、

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^q(R_{ij}) \quad (32)$$

と書ける。但し、 ρ_j^q は原子 i の位置における原子 j の電荷

密度である。 F_i は自由電子的価電子とイオンコアの多体引力で、一般には汎関数であるが局所密度近似 (local density approximation, LDA) により単なる関数に置き換えられる。 ϕ_{ij} は近距離に働くイオンコア間の二体反発力である。

このままでは先の式(28)などを用いることができないが、EAM のポテンシャルは多体力ではあるものの変角など角度依存成分を含まない。 $V_{eff}(\bar{\mathbf{X}})$ の計算には調和近似で十分であるが、いま V を単純に Taylor 展開すると

$$V \cong N[F(\bar{\rho}) - \bar{\rho}F'(\bar{\rho})] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(R_{ij}) \quad (33)$$

となる。ここで、 $\bar{\rho}$ は ρ の平均、 $u(R_{ij})$ は

$$u(R) = \phi(R) + 2F'(\bar{\rho})\rho_a(R) + F''(\rho)[\bar{\rho}^a(R)]^2 \quad (34)$$

は二体ポテンシャルである。つまり調和近似の範囲では多体力が入らず、結局、式(28)などがそのまま使用でき、(28)の第一項 (古典的ポテンシャル) を式(31)で置き換えればよい。これは非常に重要な帰結である。

5. 振動展開法の応用例

1次振動展開法の応用例として固体 Kr の EXAFS キュムラントを計算し実験データと比較した¹⁷⁾。Kr の熱振動は二体ポテンシャルでよく記述できることが知られており、ここでも Barker ら²⁶⁾の経験的な二体ポテンシャルを4次の Taylor 展開を行った表式を利用した。固体の計算が困難であったため fcc Kr を仮定したクラスター近似 (Kr₂, Kr₁₃, Kr₁₉, Kr₄₃, Kr₅₅, Kr₇₉, Kr₈₇) で計算を行った。EXAFS キュムラントの表式は原著¹⁷⁾に示してある。また、比較のため古典論において3次元固体のモンテカルロ (MC) 計算も行った。クラスター近似では表面の影響が大きいので、中心の Kr 原子から見た第一配位圏のみを議論する。

Figure 1 に固体 Kr の EXAFS の実験データを示した。測定は物質構造科学研究所放射光研究施設 (KEK-PF) のビームライン10Bにおいて透過法で行ったものである。測定温度領域は24–43 K、真空中で行った (Kr は45 K で昇華した)。(a)が EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$, (b)がそのフーリエ変換、(c)が第一配位圏の逆フーリエ変換である。高配位圏まで美しく観測できている。(c)では温度上昇とともに振幅が減衰し、位相も高波数側でずれていることがわかる。このことはそれぞれ C_2, C_3 が増大したことを示している。(c)から直ちに R_{av}, C_2, C_3 が決定できる。

Figure 2 に第一配位 Kr-Kr 間の平均原子間距離 R_{av} , 平均自乗相対変位 C_2 , 平均三乗相対変位 C_3 の温度変化を示した。**Figure 1**(c)より得た固体 Kr の EXAFS の実験値の他、X線回折のデータ (R_{av} のみ)、各クラスターに

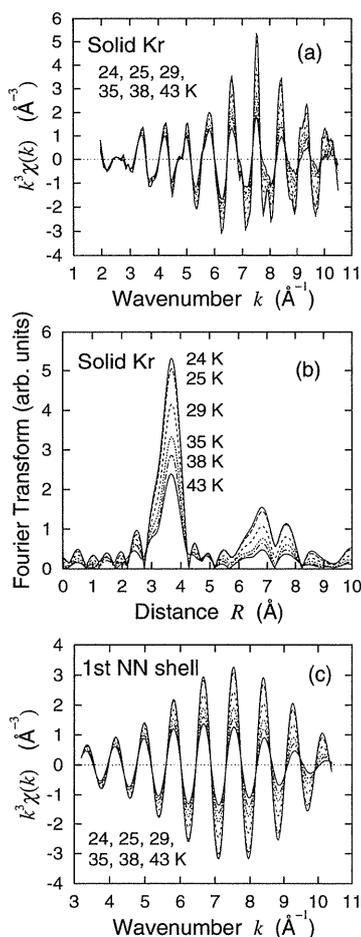


Figure 1. (a) Kr K -edge EXAFS oscillation function $k^3\chi(k)$ of solid Kr at 24, 25, 29, 35, 38 and 43 K; (b) Fourier transforms of (a) using the Fourier range of $\Delta k_{FT}=3.2-10.4 \text{ \AA}^{-1}$; (c) filtered $k^3\chi(k)$ for the first-nearest neighbor shell using the Fourier ranges of $\Delta k_{FT}=3.2-10.4 \text{ \AA}^{-1}$ and $\Delta R=2.9-4.2 \text{ \AA}$.

対する摂動計算の結果、固体の古典的 MC 計算の結果を与えてある。摂動計算の結果は、クラスターが大きくなるにつれて小さくなり、Kr₅₅あたりではほぼ収束し実験値に近づいている。古典論では、 C_2 に関して調和的零点振動の影響で値が小さく求められている他、 C_3 についても摂動計算の値より小さめとなっている。前者はよく知られたことだが、後者は非調和振動に対する量子効果の現れとして注目すべきである。原子間距離についても同じことが観測されている。即ち、古典論では熱膨張率は一定である (Fig. 2(a)) の MC による R_{av} が温度に関して直線的に増加している) が、量子論では低温ほど熱膨張率は減少している。特に Kr の場合は非調和性が大きいので、0 K における原子間距離が古典論では量子論に比べて 0.01 \AA も短くなってしまふことに注意すべきである。

6. 摂動展開法と経路積分法の比較

2次摂動展開と PI-ECP 法を比較するため、気体二原子分子 Br₂ の計算を行った¹⁸⁾。ポテンシャルは振動分光に

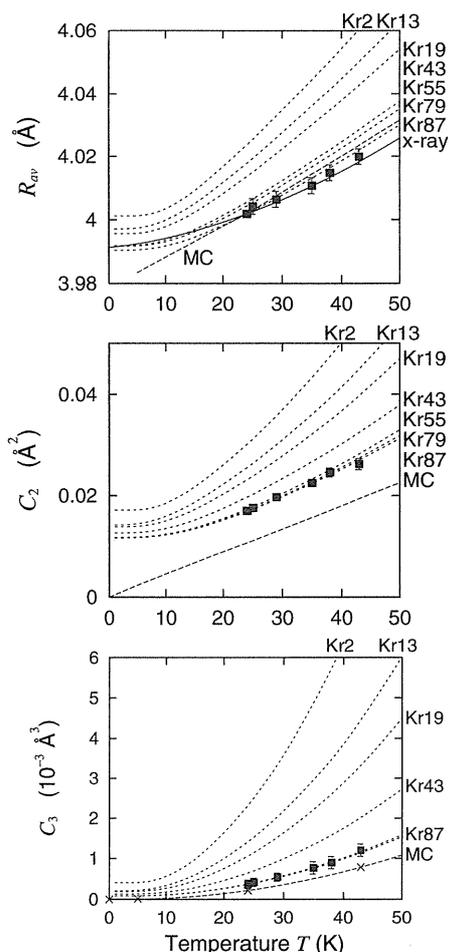


Figure 2. Temperature dependence of (a) the average interatomic distances R_{av} , (b) mean-square relative displacements C_2 and (c) mean-cubic relative displacements C_3 for the first-nearest neighbor Kr-Kr shell estimated by the quantum-statistical calculations of the Kr₂, Kr₁₃, Kr₁₉, Kr₄₃, Kr₅₅, Kr₇₉ and Kr₈₇ clusters (short-dashed lines). The results of the classical Monte-Carlo (MC) simulations of solid Kr (long-dashed line) are also given, together with the EXAFS results (filled squares with error bars) and the x-ray diffraction data (solid line) for R_{av} . The results of R_{av} and C_3 for Kr₇₉ are omitted because these are almost identical with those of Kr₈₇.

より精密に決定されており、式(9)の力の定数 $\kappa_0, \kappa_3, \kappa_4$ がそのまま文献²⁷⁾に与えられている。EXAFS キュムラントの摂動計算は式(12-14)を用いて行い、PI-ECP 計算は式(22, 23, 25, 26)などに依った。1次元なので当然ではあるが low coupling 近似を導入する必要はなく、PI-ECP 法の範囲で非調和量子論の取り扱いがなされることになる。

Figure 3 に気体 Br₂ の Br-Br 間の C_2, C_3, C_4 の温度変化を示した。EXAFS の実験データの外、PI-ECP 法 (EP), 1次摂動 (P1), 2次摂動 (P2), 調和近似 (HA, C_2 のみ), 古典論 (classic) の計算結果を示した。実験データのある 300 K 以上の高温領域では PI-ECP 法が最も実験と合致しているといえる。 C_2, C_4 の 1次摂動項は式(12, 14)よりいずれも負になる (特に C_4 に関しては絶対

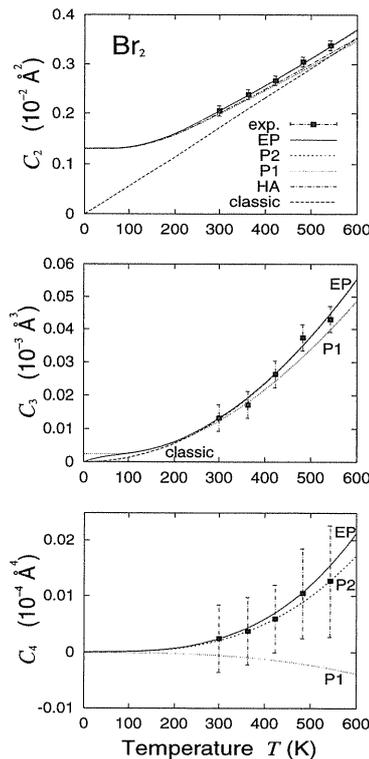


Figure 3. Temperature dependence of C_2 , C_3 and C_4 of Br_2 evaluated by the path-integral effective classical potential method (solid line; EP), and the first-order perturbation (dotted line; P1 for C_2 , C_3 and C_4) and second-order perturbation (short-dashed line; P2 for C_2 and C_4) methods, together with the experimental data (filled squares with error bars). For C_2 the harmonic approximation (dot-dashed line; HA) are also given.

値も負となる) ため、2次までの導入が不可欠であることがわかる。 C_3 についても1次摂動の結果では高温領域において実験値やPI-ECP法の結果より値が小さくなっている。これはより高次の摂動計算が必要であることを意味する。

一方、実験データの無い低温側ではPI-ECP法よりも摂動法が妥当になる。 C_2 , C_4 では差が見えないが、 C_3 に関しては100 K以下でPI-ECP法は曲線が上に凸に転じ0に漸近するが、摂動法では緩やかに下に凸のまま0 Kでも有限値をとる。これは固体Krでも見たように低温での非調和振動の量子効果であり、低温で調和近似に漸近するPI-ECP法は適切ではない。古典論は C_3 に関してPI-ECP法よりも高温の200 Kあたりで摂動法からはずれるので、PI-ECP法が非調和振動の量子効果を全く考慮していないというのではない。 C_4 に関しては古典論とPI-ECP法は完全に一致し、量子効果は重要でなく、むしろ摂動法は高次の項が要求される結果である。

一般に分子は固体に比べて振動数が高いため量子効果が大きい。このような場合でもPI-ECP法はかなりの広い温度領域で有効であることがわかった。実験値と計算値の一致が非常によいので、EXAFSから定量的に力の定数

κ_0 , κ_3 , κ_4 が決定できることを意味する結果である。

7. 経路積分法の応用例

最後にPI-ECP法の固体への応用例としてfcc Niの結果を示す。計算は先に述べた理論に基づいて行った。今回は多次元系であるのでlow coupling近似を導入した。ポテンシャルは経験的なEAMを利用した²⁵⁾。計算の詳細やその他の計算結果(固体Kr, fcc Cu)は原著^{20,21)}を参照されたい。

Figure 4にfcc Niの40 Kと300 KにおけるNi原子周りの動径分布関数を示す。300 Kでは古典論と量子論の結果がそれほど異ならないが、40 Kでは量子論の結果が幅広になる。これは調和的量子効果(零点振動)によるものである。Figure 5に第1配位と第3配位の C_2 , Fig. 6に第1配位と第3配位の C_3 の計算結果を実験値とともに示した。第1, 3配位の C_2 および第1配位 C_3 のいずれも実験値を定量的によく再現している。第3配位の C_3 は実験データがないがほぼ0であり、計算でも第1配位よりかなり小さくなっている点で定性的な再現は良好である。

第3配位の方が第1配位と比べて C_2 は大きくなっているのに C_3 は小さくなっていることに注意すべきである。第3配位は化学結合がないので分布が幅広になり C_2 が増大することは極めて自然である。一般に化学結合のある二原子対の相関は C_2 が大きければ C_3 も大きい(柔らかい結合ほど非調和性も大きい)が、今回の結果およびこれまで筆者が解析したfcc単原子結晶すべてにおいてこれとは逆の傾向があてはまる。この理由もある意味では当然なのであるが、第3配位には相関がなく、相関のない二対の分布は中心極限定理により分布はGauss型になることに相当している。

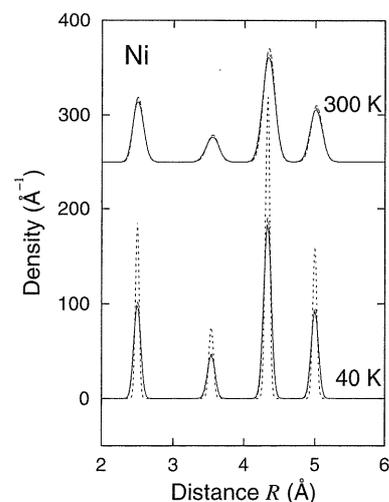


Figure 4. Radial distribution functions of surrounding Ni atoms in fcc Ni at 40 and 300 K, evaluated by the path-integral effective classical potential method (solid line) and the classical Monte-Carlo simulation (dashed line).

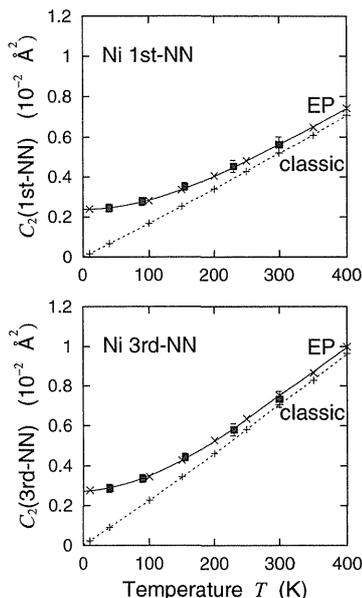


Figure 5. Temperature dependence of C_2 of the first- and third-nearest neighbor Ni-Ni shells of solid Ni. Experimental data are given as filled squares with error bars, together with those by the path-integral effective classical potential method (solid line; \times) and the classical Monte-Carlo method (dashed line; $+$).

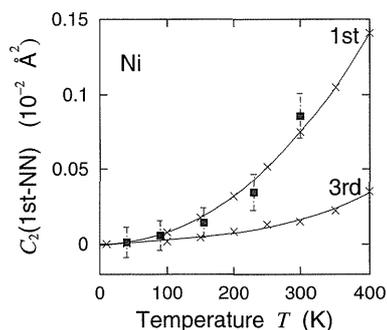


Figure 6. Temperature dependence of C_3 of the first- and third-nearest neighbor Ni-Ni shells of solid Ni. Experimental data are given as filled squares with error bars (for the first neighbor only), together with those by the path-integral effective classical potential method (solid line; \times).

今回の計算はPI-ECP法(というよりもっと一般的に経路積分法)を用いてはじめて金属の熱的性質を検討し、また、固体におけるEXAFSのキュムラントを計算したというデモンストレーション的要素が強いが、摂動法ではどうにも進展し難い固体や固体表面の非調和振動を比較的簡便に量子論的に取り扱える方向性が見えてきた点で有意義であったと思っている。

8. 最後に

EXAFSにおける熱振動の取り扱いを理論的な立場からその歴史を踏まえて筆者らの研究を概説させていただいた。筆者らの研究はもちろん歴史に関しても多々独りよが

りがあるかもしれないのでこの点をご指摘いただきたい。

EXAFSで観測される物理量に限らず、分子や固体の振動を理解しようとする、結局のところ2種類の近似がどの程度妥当かという問題に行き着く。つまり、量子効果と非調和性がどの程度無視できるかである。高温の融解などの現象を扱いたい場合は量子効果を捨てても大抵の場合(おそらくHeを除くすべて)何の問題もなかろう。逆に非調和性を捨てると当然のことながら融解は起きないので大問題となる。一方、低温では量子効果を決して無視することはできない。ここでは量子効果と非調和性が双方とも重要である場合どのように導入していくかを述べたかった。特にEXAFSは、温度が低くも高くもない領域で測定することが多いため、いずれも重要な問題として認識されており、理論の精度信頼性の向上に避けては通れないところかと思う。

摂動法と経路積分有効古典ポテンシャル(PI-ECP)法について比較検討した。摂動法は解析的な表式が得られる点で美しいが現実の固体には適用しにくい。PI-ECP法はかなり大胆な近似を導入するもののEXAFSにはおおむね十分である。むしろ実験サイドからすればもう少し簡単な理論が好まれる。例えばEinsteinモデルやDebyeモデルである。しかしながらEinsteinモデルは化学結合のない高配位には適用できないし、Debyeモデルは単原子Bravais格子以外(光学フォノンのある系)にはあてはめにくい。このあたりのより簡便な立式が実験サイドの今後の課題かもしれない。PI-ECP法も今の表式では単原子Bravais格子以外適用できないので若干の導出を行った上で表面振動などに応用していきたい。

謝辞

ここで紹介した研究は東京大学大学院理学系研究科化学専攻の太田研究室で行ったものである。共同研究者は太田俊明教授、小林かおり博士、与名本欣樹氏、佐藤仁博士、鶴川彰人博士であった。また、多くの方にご教示いただいた。特に、藤川高志教授(千葉大)、H. Kleinert教授、A. Pelster博士、K. Baberschke教授(いずれもBerlin自由大)には摂動法・経路積分法とも多大にお世話になった。以上の方々にこの場でお礼申し上げたい。

参考文献

- 1) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: Phys. Rev. Lett. **27**, 1204 (1971).
- 2) G. Beni and P. M. Platzman: Phys. Rev. **B14**, 1514 (1976).
- 3) J. J. Boland and J. D. Baldeschwieler: J. Chem. Phys. **80**, 3005 (1984); *ibid.* **81**, 1145 (1984).
- 4) T. Yokoyama, N. Kosugi, K. Asakura, Y. Iwasawa and H. Kuroda: J. Phys. (Paris) **47**, C8-273 (1986).
- 5) P. Eisenberger and G. S. Brown: Solid State Commun. **29**, 481 (1979).
- 6) G. Bunker: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **207**, 437 (1983).

- 7) T. Yokoyama, T. Satsukawa and T. Ohta: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1905 (1989).
- 8) H. Rabus: Ph.D. thesis, Department of Physics, Freie Universität Berlin, 1991.
- 9) A. I. Frenkel and J. J. Rehr: Phys. Rev. **B48**, 585 (1993).
- 10) T. Fujikawa and T. Miyanaga: J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 4108 (1993).
- 11) T. Miyanaga and T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1036 (1994).
- 12) T. Yokoyama, K. Kobayashi, T. Ohta and A. Ugawa: Phys. Rev. **B53**, 6111 (1996).
- 13) T. Yokoyama and T. Ohta: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3909 (1996).
- 14) T. Yokoyama, Y. Yonamoto, T. Ohta and A. Ugawa: Phys. Rev. **B54**, 6921 (1996).
- 15) T. Yokoyama, Y. Yonamoto, K. Kobayashi and T. Ohta: J. Phys. (Paris) IV **7**, C2-125 (1997).
- 16) T. Yokoyama, Y. Yonamoto and T. Ohta: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3901 (1996).
- 17) T. Yokoyama, T. Ohta and H. Sato: Phys. Rev. **B55**, 11320 (1997).
- 18) T. Yokoyama: J. Synchrotron Radiat. **6**, 323 (1999).
- 19) T. Fujikawa, T. Miyanaga and T. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2897 (1997).
- 20) T. Yokoyama: Phys. Rev. **B57**, 3423 (1998).
- 21) T. Yokoyama: Path Integral from peV to TeV: 50 Years after Feynman's Paper, eds. R. Casalbuoni, R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia and P. Verrucchi (World Scientific, Singapore, 1999) p. 474.
- 22) A. Cuccoli, R. Giachetti, V. Tognetti, R. Vaia and P. Verrucchi: J. Phys. Condens. Matter **7**, 7891 (1995).
- 23) H. Kleinert: Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics (World Scientific, Singapore, 1995).
- 24) M. S. Daw and M. I. Baskes: Phys. Rev. **B29**, 6443 (1984).
- 25) S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw: Phys. Rev. **B33**, 7983 (1986).
- 26) J. A. Barker, R. O. Watts, J. K. Lee, T. P. Schafer and Y. T. Lee: J. Chem. Phys. **61**, 3081 (1974).
- 27) K. P. Huber and G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York).

きいワード

非調和振動

分子や固体の振動は概ね低温では調和振動近似(原子間ポテンシャルを放物線で近似するもの)が十分であるが、温度が上昇するにつれて非調和性を考慮する必要性が増してくる。非調和性は弾性定数の温度依存や熱膨張率といった固体の基礎的な性質の起源となる重要な事項である。また、より高温で生じる融解はそもそも非調和性がドライブングフォースとなっている。固体の非調和性を実験的に調べる手段としては中性子の非弾性散乱が一般的であるが、EXAFSも結晶性固体に限らず適用可能であるため有効である。

EXAFSのキュムラント

EXAFSはX線吸収原子と周囲の散乱原子の動径分布関数を反映するものである。より具体的には、本文式(3)(4)で示したように、キュムラント展開した形で与えられる。2次3次のキュムラントは動径分布関数のモーメントに等しく、一般に n 次のキュムラントは n 次までのモーメントを用いて表すことができる。動径分布関数がガウス型の場合3次以降のキュムラントはすべて0となり、2次のキュムラントは分布の分散となる。非調和性の度合いが大きいと高次の展開項まで必要となり実用的でないが、EXAFSが通常適

用される温度領域においては広く一般的な表式(4次程度まで)となっている。キュムラントは非調和性を示す重要な指標である。

経路積分法

Schrödingerの量子力学ではエネルギー・波数を基準とした固有状態を基底とした描像を利用するが、時間や温度に依存する性質を議論したい場合必ずしも明快な記述ではない。固体の振動をEXAFSで見える場合は明らかに波数空間より実空間の方が理解しやすい。Feynmanの経路積分理論は、先人が古典論で行ってきた実空間描像に基づいて、時間や温度発展を量子力学的に記述しようとする。温度発展の場合、初期状態として温度無限大を仮定し(すなわち実空間における存在確率は均一)、そこから目的の温度まで冷却したとき各状態の存在確率を、全経路にわたってその発展確率の足し合わせにより求めるものである。一般的な経路積分モンテカルロ計算を現在のスーパーコンピュータで実行するのはまだまだ限界があるが、有効ポテンシャル法のような簡便な近似が適用可能な場合はパソコンでも十分精度の高い結果が得られる。