

# 3P099 揺らぎ座標のスケーリングに基づく経路積分 virial estimator

(京大院理) 山本武志

【背景】 経路積分は多自由度系の量子統計力学を調べるための非常に強力な手段である。この方法は、ひとつの量子系を互いにばねでつながれた複数の仮想的な古典系 (“beads” と呼ばれる) に焼き直すアイデアに基づいている。このシンプルな対応関係 (“isomorphism”) があるおかげで、凝縮系やクラスターの量子統計を通常の MD や MC で調べることが出来る。しかし実際には、仮想的な古典系の数が非常に多くなるため、経路積分シミュレーションは純粋な古典系の計算よりもずっと計算時間がかかる。たとえば最近篠田・志賀によって行われた水・氷の比熱の計算では[1]、収束に必要な仮想的な古典系の数 “P” は 100 以上となっている (古典的な水溶媒の 100 倍の粒子数を含むシミュレーションに相当)。このような事情から、計算時間を短縮するための様々な工夫が開発されている。その代表的なものとしては、beads のサンプリング効率を上げる方法、より小さい統計エラーを与える estimator の考案、高精度な短時間 propagator (高次展開や pair-product 近似) などがある。

【従来の統計 estimator】 “estimator” とはその統計平均をとれば欲しい物理量が得られる、というものである。古典力学では、内部エネルギーの estimator はハミルトン関数  $H = p^2 / 2m + V(r)$  そのものである。一方量子力学では何通りもの異なる estimator が存在している。それらの estimator は、統計平均が収束すればすべて同じ期待値を与えるが、その計算コストと統計エラーは非常に違っている。これまでに使われてきた代表的な energy estimator は「熱力学的 estimator」と「ビリアル estimator」である。熱力学的 estimator は分配関数を温度で微分して得られるシンプルなもので、その欠点は統計エラーが仮想的な古典系の数 P (のルート) に比例して大きくなる事である。一方ビリアル estimator は熱力学的 estimator に含まれる振る舞いの悪い項を部分積分で取り除くことで得られ、その統計エラーは P にほとんど依存しないようになる。従って、統計エラーの問題は回避されているが、部分積分を使った結果としてポテンシャル関数の一回微分が現れ、estimator 自身の計算コストが上がっている。ポテンシャルの一回微分の計算は一般に比較的楽なので、内部エネルギーの計算はほとんどの場合ビリアル estimator で行われている。しかし、同じテクニックで比熱 (相転移を特徴づける量) を計算しようとすると状況が悪くなる。具体的には、分配関数を温度で 2 回微分して得られる “double” 熱力学的 estimator は統計エラーが P に比例して増加し、一方部分積分を 2 回やって得られる “double” ビリアル estimator はポテンシャル関数の 2 回微分 (hessian) を必要とするようになる。Hessian の計算コストは小さくないので、double ビリアル estimator は統計エラーが小さいにも関わらず、かなり高価な代物になっている。この欠点を解消するために、Glaesemann と Fried は最近 free-particle projection technique を使った新しい estimator を提案した[2]。また Predescu らはフーリエ経路積分におけるブラウン橋を温度でスケールし、その後分配関数の温度微分を有限差分で評価する新しい方法を提案した[3]。この方法はポテンシャル微分をまったく使わずに double ビリアル estimator 並みの低い統計エラーを実現することが出来る優れた特徴を持っている。これを使って Predescu らは温度 4—14 K における Ne13 クラスタ (この領域で固体・液体相転移を起こす) の比熱を高い精度で計算することに初め

て成功した[3]。

**【座標のスケーリングに基づくビリアル estimator】**本研究では、Janke らによる座標のスケーリングのアイデア[4]と Predescu らの方法[3]を土台にして、離散化された経路積分で使える新しい estimator を考案した[5]。この estimator は従来の double ビリアル estimator とまったく等価だが、ポテンシャル微分を必要としないという特徴を持っている。この長所を生かして、ここでは極低温における水素とネオンクラスターの内部エネルギーと比熱を、高次の鈴木プロパゲータを用いて計算した。このような計算は従来の方法を使うとポテンシャルの3回微分まで必要になるが、ここでは座標のスケーリングと有限差分の組み合わせによって、1回微分までに抑えることが出来た。計算の結果から、スケーリングを定義する参照点によってビリアル estimator の統計エラーががらりと変わる事、特に座標原点(経路の重心)を参照点にとると、統計エラーが最大(最小)になることがわかった。従って、文献で多用されているにも関わらず、クラスターや凝縮系の計算では原点参照のビリアル estimator は使わないほうが良い事がわかった。

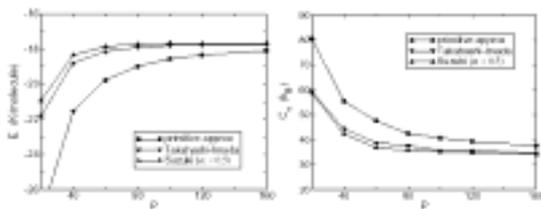


FIG. 1: Systematic convergence of (a) energy (K/molecule) and (b) heat capacity (in unit of  $k_B$ ) of the  $[He]_{12}$  cluster at 6 K as a function of the Trotter number  $P$ .

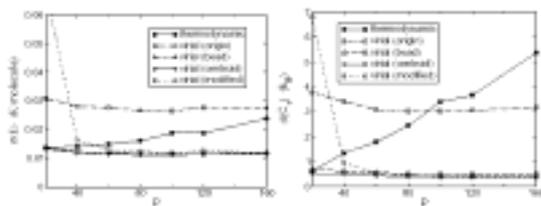


FIG. 2: Statistical error in (a) energy (K/molecule) and (b) heat capacity (in unit of  $k_B$ ) of the  $[He]_{12}$  cluster at 6 K as a function of the Trotter number  $P$ . Five different estimators are compared: the thermodynamic estimator, the virial estimator with different choices of the reference point, and a modified virial estimator in Eq. (10). Errors in the heat capacity were estimated using the prescription given in Ref. [2].

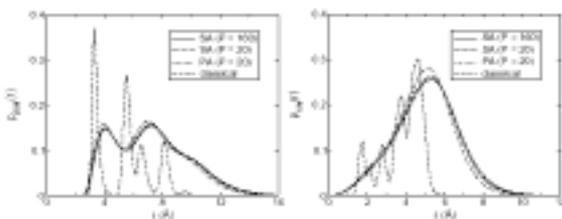


FIG. 3: (a) Pair radial distribution function and (b) distance distribution function from the center of mass of the  $[He]_{12}$  cluster at 6 K. SH and PH denote the quantum results obtained with the Shinoda and primitive approximations, respectively. The classical result is plotted in short dashed line (with its bright scaled by a factor of 1/2 to fit in the panel).

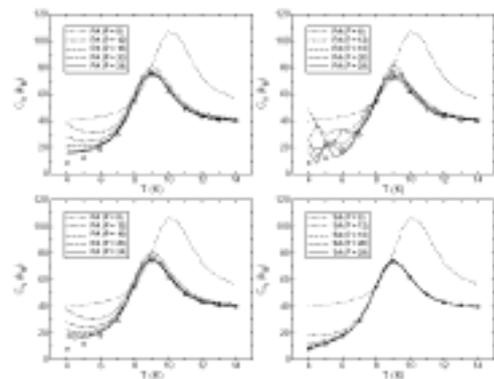


FIG. 4: Heat capacity of the  $[Ne]_{12}$  cluster as a function of temperature. SH and PH denote the quantum results obtained with the Shinoda and primitive approximations, respectively. Different estimators are used in each panel: (a) double thermodynamic estimator in Eq. (14); (b) origin-reference double virial estimator; (c) head-reference double virial estimator; (d) origin-reference double virial estimator. The statistical errors in panels (a), (b), and (d) are comparable to the width of the line or the size that is given; (c) is about 2 times in the low-temperature regime. The highly accurate results obtained by Predescu et al. [Ref. [2]] are plotted by circles. The classical result is plotted in short line.

## 【Reference】

- [1] Shinoda & Shiga, Phys.Rev. E71, 041204 (2005).
- [2] Glaesemann & Fried, J. Chem.Phys. 116, 5951; 117, 3020 (2002).
- [3] Predescu, Sabo, Doll, & Freeman, J.Chem.Phys. 119, 12119 (2003).
- [4] Janke & Sauer, J.Chem.Phys. 107, 5821 (1997).
- [5] Yamamoto. J.Chem.Phys. 123 (2005); <http://arxiv.org/abs/physics/0505109>