

Configuration State Function を用いたプロジェクトモンテカルロ法

(分子研) ○大塚 勇起, 永瀬 茂

【序】 近年、大規模並列計算機を利用するために、並列化効率の高い理論とアルゴリズムが必要とされている。プロジェクトモンテカルロ(PMC)法的一种である拡散モンテカルロ(DMC)法は高い並列化効率で知られているが、一般的に用いられている節固定近似を使用すると試行関数依存性が生じてしまう。本研究では、PMC 法のウォーカーとして Configuration State Function (CSF)を導入し、並列化効率が高く、試行関数依存性のない理論とアルゴリズムの開発を目指す。

【理論とアルゴリズム】 まず、PMC 法で基底状態が得られる理由を簡単に説明する。式(1)の虚時間版の時間依存の Schrödinger 方程式において、

$$\Psi = \exp(-\tau\hat{H})|0\rangle = \exp(-\Delta\tau\hat{H})^n \Psi_0 \quad (1)$$

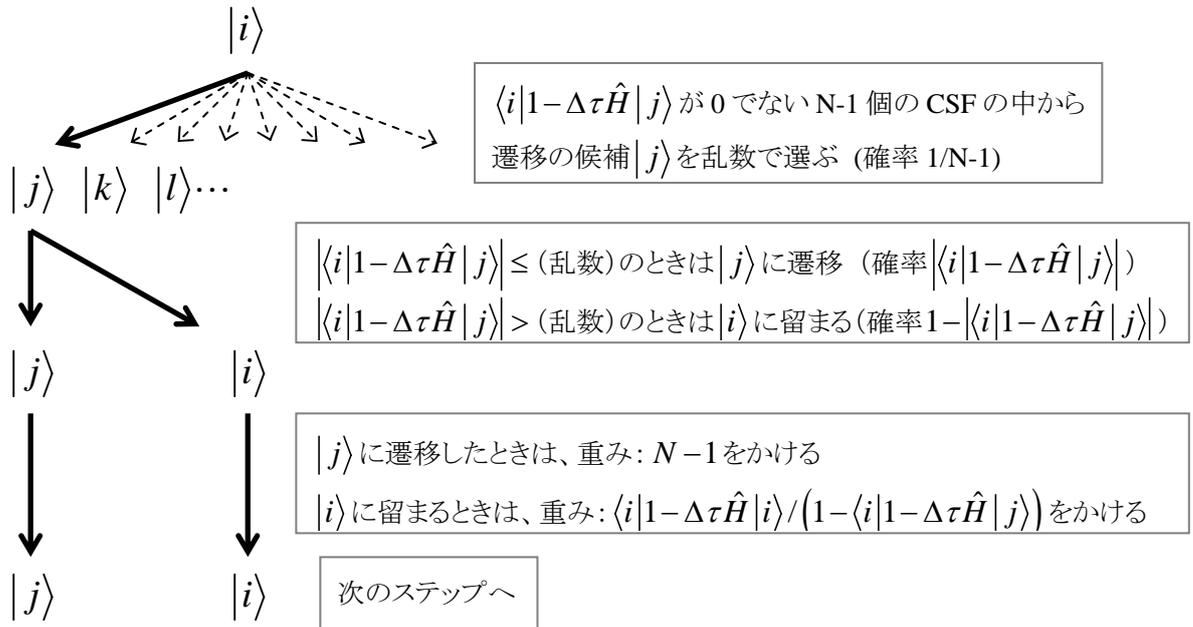
時間発展の演算子: $\exp(-\Delta\tau\hat{H})$ を展開すると以下のようになる。

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} |i\rangle\langle i| \exp(-\Delta\tau\hat{H}) |j\rangle\langle j| &= \sum_{i,j} |i\rangle U^\dagger U \langle i| \exp(-\Delta\tau\hat{H}) |j\rangle U^\dagger U \langle j| \\ &= \sum_{i'} |i'\rangle \exp(-\Delta\tau E_{i'}) \langle i'| \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 U は $|i\rangle$ を \hat{H} の固有ベクトル: $|i'\rangle$ に変換するユニタリ行列である (つまり、 $U|i\rangle = |i'\rangle$, $\hat{H}|i'\rangle = E_{i'}|i'\rangle$)。 \hat{H} の固有値の中で、基底状態のエネルギー: E_0 が最小なので、式(2)の $\exp(-\Delta\tau E_{i'})$ の中では、基底状態の項 $\exp(-\Delta\tau E_0)$ が最大となる。したがって、試行関数に時間発展の演算子: $\sum_{i'} |i'\rangle \exp(-\Delta\tau E_{i'}) \langle i'|$ を多数回作用させると、 $|0'\rangle$ の成分が他の成分(励起状態)よりも圧倒的に大きくなり、最終的に基底状態: $|0'\rangle$ が得られる。しかしながら、 $\sum_{i,j} |i\rangle\langle i| \exp(-\Delta\tau\hat{H}) |j\rangle\langle j|$ を作用させることは、Full-CI 次元 \times Full-CI 次元の行列の掛け算になり、一般には現実的ではないので、モンテカルロ法で表すことを考える。

今回は、ウォーカーを個々の CSF: $|i\rangle$ とし、積分を簡単にするため時間発展の演算子に $\exp(-\Delta\tau\hat{H}) \approx 1 - \Delta\tau\hat{H}$ という近似を導入した。 \hat{H} の固有ベクトルは、 $1 - \Delta\tau\hat{H}$ の固有ベクトルでもあるので、 $\exp(-\Delta\tau\hat{H})$ のときと同様に基底状態が得られる。このとき、 $\langle i|1 - \Delta\tau\hat{H}|j\rangle$ は常に正とは限らないので、CSF は符号をつけてサンプリングする。つまり、 $\langle i|1 - \Delta\tau\hat{H}|j\rangle$ が負のときは、 $|i\rangle \longrightarrow -|j\rangle$ もしくは、 $-|i\rangle \longrightarrow |j\rangle$ のように符号が変化する。

次に、ウォーカー $|i\rangle$ から始めて、1ステップで行われることを示す。



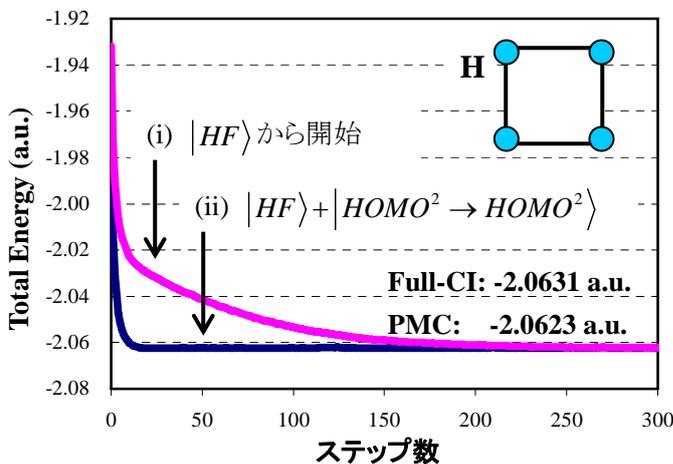
このアルゴリズムでは (遷移確率) \times (重み) = $\langle i|1-\Delta\tau\hat{H}|j\rangle$ になっている。この関係が満たされる限り、ウォーカーは Full-CI 解を表す分布に収束する。波動関数と電子エネルギーは以下のように定義した。ここで n_i は、ウォーカー $|i\rangle$ の個数である。

$$\Psi_{PMC} = \frac{1}{\sqrt{\sum_i n_i}} (n_0|0\rangle + n_1|1\rangle + n_2|2\rangle + \dots + n_m|m\rangle), \quad E_{PMC} = \langle \Psi_{PMC} | \hat{H} | \Psi_{PMC} \rangle$$

【結果と考察】 テストプログラムを作成し、小分子に応用した。H4 モデルへの応用例を下に示す。この系の Full-CI 解は $\Psi = 0.69|HF\rangle - 0.69|HOMO^2 \rightarrow HOMO^2\rangle + \dots$ である。

ウォーカーの初期分布に対する依存を調べるため、次の2つの分布から計算を始めた。

- (i) $|HF\rangle$: 5×10^6 個, (ii) $|HF\rangle + |HOMO^2 \rightarrow HOMO^2\rangle$: -2.5×10^6 個



左図に見るように Full-CI 解に近い (ii) の分布から開始した方が早く収束する。しかしながら、 $|HF\rangle$ のみから、多数のステップ後、同じ分布に収束し、結果は初期分布に依存しないことが解る。当日は、ウォーカー数に対する依存性や、並列化効率についても議論する。