

## 相対論効果を取り扱える量子モンテカルロ法の開発

○中塚温<sup>1</sup>、中嶋隆人<sup>1</sup>、中田真秀<sup>2</sup>、平尾公彦<sup>1</sup> (<sup>1</sup>東大院工、<sup>2</sup>理研)

**【序】**多体波動方程式の直接的な解法として、乱数を用いた量子モンテカルロ (QMC) 法がある。QMC 法の最大の特徴は、波動関数の積分に統計的な手法を用いるため、全波動関数をあらわに取扱うことが可能な点である。そのため電子間距離をあらわに含む波動関数を用いることができ、平均場近似で取り込めない電子相関の効果を直観的な形で取り込める。本研究ではこれまで Schrödinger 方程式に基づいて定式化されてきた QMC 法を相対論的に拡張した。従来 QMC 法での相対論効果の取扱いは、Breit-Pauli 近似による摂動的取込みや、Dirac-Hartree-Fock 法と Hartree-Fock 法とのエネルギー差を相対論効果とみなし、非相対論の結果に足しこむ方法などがとられていた[1,2]が、変分的でない、電子相関と相対論効果を同時に取り扱えないなどの問題点があり、より広い系への拡張は難しかった。そこで本研究では、変分的な相対論的 Hamiltonian に基づいて QMC 法を再定式化し、変分的に用いることのできる QMC 法の開発を行った。

**【理論】**本研究では相対論効果を含む変分的な手法として Zeroth Order Regular Approximation (ZORA) 法[3]を採用した。ZORA 法は内殻などの運動エネルギーが大きな部分でも妥当な展開になっている。一成分の多電子 ZORA Hamiltonian は次の式で与えられる。

$$H^{ZORA} = \sum_{i=1}^N h_i^{ZORA} + V_{ee} \quad \text{ただし、} \quad h_i^{ZORA} = p_i \frac{c^2}{2c^2 - V_{ext}} p_i + V_{ext} = p_i Q p_i + V_{ee}$$

ここで  $h_i^{ZORA}$  は一体の演算子であり、 $V_{ee}$  は二電子 Coulomb ポテンシャルである。波動関数  $\Psi$  のこの Hamiltonian に対するエネルギー期待値の式に、 $N$  電子の空間座標の完全系を挿入することで、次のようなモンテカルロ積分によるエネルギー期待値の式が得られる。

$$\bar{E} = \langle \Psi | H^{ZORA} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{R} \langle \Psi | \mathbf{R} \rangle \langle \mathbf{R} | H^{ZORA} | \Psi \rangle \approx \frac{1}{N_{sj}} \sum_{i=1}^{N_s} E_L^{ZORA}(\mathbf{R}_i)$$

$$E_L^{ZORA}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N \left\{ -Q(\mathbf{R})(\nabla_i^2 \Psi / \Psi)(\mathbf{R}) - \nabla_i Q(\mathbf{R}) \cdot (\nabla_i \Psi / \Psi)(\mathbf{R}) + V_{ext}(\mathbf{R}) \right\} + V_{ee}(\mathbf{R})$$

ここで  $E_L^{ZORA}(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R} | H^{ZORA} | \Psi \rangle / \langle \mathbf{R} | \Psi \rangle$  は ZORA Hamiltonian に対する局所エネルギーで、 $H^{ZORA} \Phi = E \Phi$  を満たす真の波動関数  $\Phi$  では、全ての点  $\mathbf{R}$  でエネルギー期待値  $\bar{E}$  と等しくなる。これより、 $E_L^{ZORA}(\mathbf{R})$  の分散を 0 にする波動関数が真の ZORA Hamiltonian の固有関数となり、非相対論の QMC 法と同様の、分散最小化による波動関数の最適化手法[4]を用いることができる。

【結果と考察】以降の計算では、次の Slater-Jastrow 型波動関数[4]を用いた。

$$\Psi = J(D_\alpha D_\beta) \quad (J \text{ は相関項, } D_\alpha, D_\beta \text{ は } \alpha, \beta \text{ 電子の Slater 行列式})$$

$$J = \exp(S(\mathbf{R})), \quad S = \sum_K \sum_{i < j} (\bar{r}_{iA_K}^{l_K} \bar{r}_{jA_K}^{m_K} + \bar{r}_{iA_K}^{m_K} \bar{r}_{jA_K}^{l_K}) \bar{r}_{ij}^{n_K}, \quad \bar{r} = r/(1+br)$$

QMC 法で ZORA Hamiltonian を扱う場合の、非相対論と比較した誤差の大きさを比較するため、軽原子系の Hartree-Fock 波動関数のエネルギー再現性を確認した。

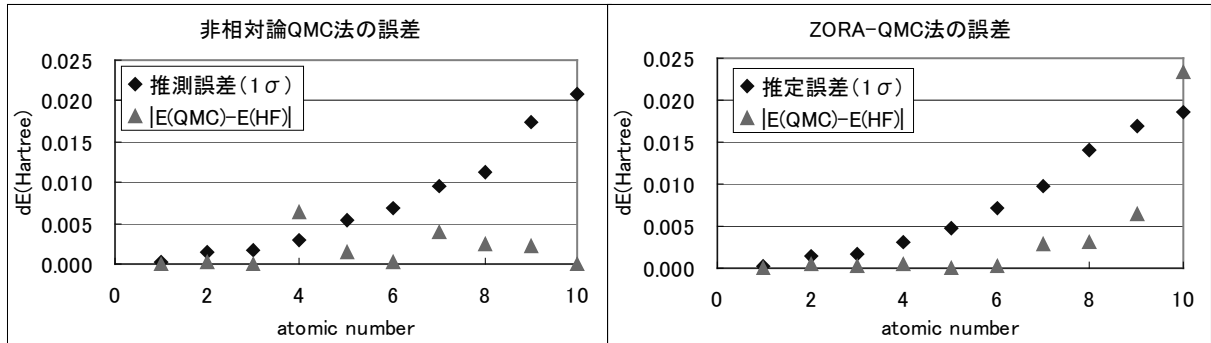


図 1. Li~Ne 原子の非相対論と ZORA での、Hartree-Fock 波動関数を用いた

QMC 計算と HF 計算での全エネルギーの差、推定誤差は QMC 計算で得られた標準偏差。

これより ZORA Hamiltonian を用いた QMC 法で、非相対論と同程度の誤差でエネルギー期待値を得ることができることが分かった。続いて、多体相関項を考慮した場合の非相対論との違いを検討するため、相関項の最適化を行った。Slater 型基底関数を用いた Hartree-Fock 波動関数[5]に対し相関項を加え、非相対論及び ZORA-QMC 法で最適化を行って相関項の違いを確認した。

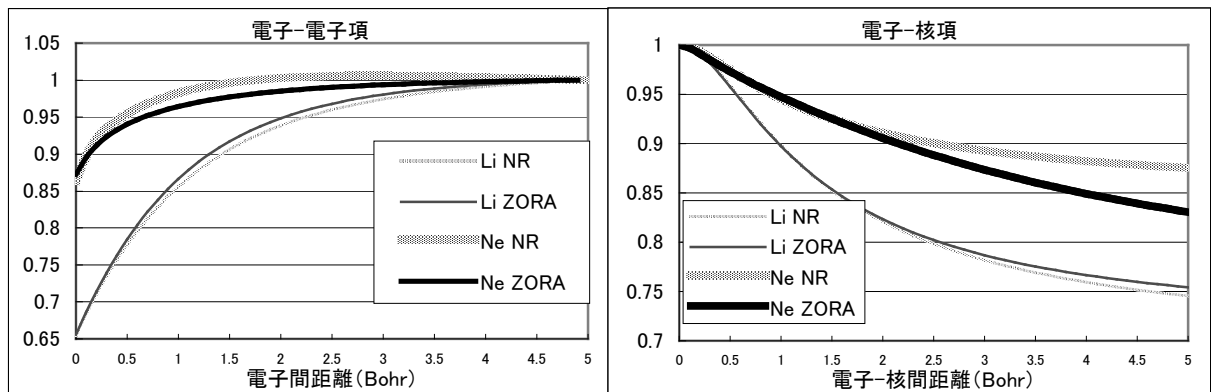


図 2. Li, Ne に対する相関項の電子-電子および電子-核部分。それぞれ 5Bohr, 0Bohr の点での値が 1 となるように定数倍したもの。NR は非相対論、ZORA は ZORA-QMC 法での値を示す。

原子番号が増加するにつれて、非相対論と ZORA での相関項の形がずれてくること分かる。結果の詳細および、その他の結果、スピン-軌道相互作用などについては当日発表する。

【参考文献】 [1] Phys.Rev.A **51**,1898(1995) [2] J.Chem.Phys. **123**,094102(2005)

[3] J.Chem.Phys. **99**,4597(1993) [4] Phys.Rev.Lett. **60**,1719(1988)

[5] J.Chem.Phys. **93**,4172(1990) [6] Atomic Data And Nuclear Data Tables **14**,177(1974)