

スレーター行列式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】 拡散モンテカルロ法(プロジェクトモンテカルロ(PMC)法とも呼ばれる)は、高精度と高い並列化効率によって、近年、注目を集めている電子状態計算手法である。しかしながら、この方法には、電子を粒子によって表すため、波動関数の符号を表せないという問題がある(フェルミオン問題)。この問題を回避するために、試行波動関数の節を利用するということが一般的に行われているが(節固定近似)、結果的に試行波動関数依存性が生じてしまう。これまでに、我々はPMC法において電子をConfiguration State Function(CSF)で表すことによって反対称性を満たし、試行波動関数を用いない方法を提案した。簡単なテストプログラムを作成し、その精度を確かめてきたが、今回は、この方法を量子化学計算プログラムGAMESSに組み込み、より実用的なプログラムを完成させた。変更点として、モンテカルロシミュレーションにおける遷移確率を高速に計算するために、CSFの代わりにスレーター行列式を用いている。

【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方程式の形式解において、

$$\Psi(\tau + \Delta\tau) = \exp(-\Delta\tau\hat{H})\Psi(\tau) \quad (1)$$

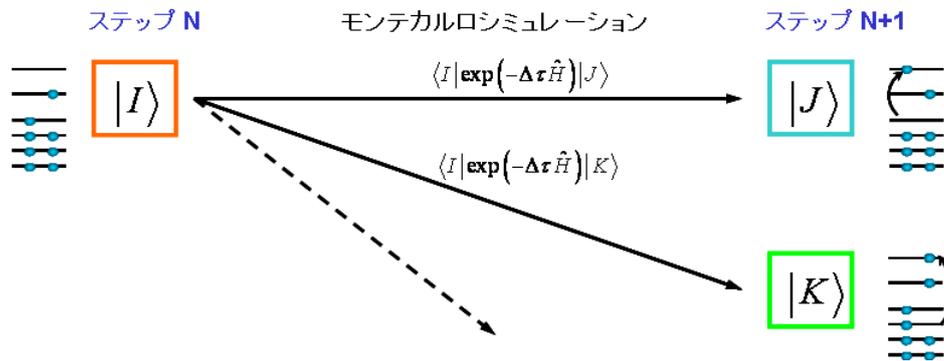
虚時間発展の演算子: $\exp(-\Delta\tau\hat{H})$ を展開すると以下のようになる。

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

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、虚時間発展の演算子は基底状態への射影演算子として働く。

拡散モンテカルロ法では、式(2)の $|i\rangle$ は粒子として扱われるのに対して、今回の方法ではスレーター行列式で表される。式(1)をモンテカルロシミュレーションで表すために、今回のPMC法では、スレーター行列式の集合を必要とする。シミュレーションの各ステップにおいて、次のページに示すように、個々のスレーター行列式が虚時間発展の演算子に従って他

のスレーター行列式に遷移するか、それともそのまま留まるかを判定する。



十分なステップの後、スレーター行列式の集合は、Full-CI 解を表す分布に収束する。

今回の方法を拡散モンテカルロ法と比較すると、以下のようになる。

	拡散モンテカルロ法	今回の方法
電子の表現(ウォーカー)	粒子	スレーター行列式
試行波動関数	必要	必要なし
時間ステップ依存性	あり	なし
精度	数值的に厳密	Full-CI

今回の方法の精度の極限は、使用した基底関数における Full-CI 解になるが、試行波動関数が不必要なことや、時間ステップ依存性が無いことから計算条件の設定が容易になるという利点がある。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、最終ステップにおけるスレーター行列式 $|i\rangle$ の個数である。波動関数は CI の形をしているので、エネルギーは Full-CI 解を超えることはない。

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

【結果】 今回の方法の精度を確かめるため、H₂O (6-31G, Full-CI次元 414,441)に応用した。

以下に示すように、使用するウォーカー(スレーター行列式)数を増加させると、着実に Full-CI解に近づいていくことが分かる。

ウォーカー数	5×10^5	1×10^6	2×10^6	5×10^6	Full-CI
全エネルギー(a.u.)	-76.1155	-76.1187	-76.1198	-76.1205	-76.1209

当日は、詳細なアルゴリズムや、結果のウォーカー数に対する依存性などを議論する予定である。