

## 近似ポテンシャルを利用した *ab initio* 経路積分モンテカルロ法の 効率的な計算手法の開発

(北大院理) ○関 奈々美、中山 哲、武次 徹也

### 【研究背景】

経路積分モンテカルロ法は、原子核をばねで環状に結合した複数 ( $P$ ) 個の粒子 (ビーズ) に置き換えることによって、水素原子のような軽い原子核の量子効果を考慮することができる計算手法である。経路積分表現モデル (ネックレス) に対して試行変位を与え、配置平均を求める (モンテカルロサンプリング) ことにより、有限温度における静的な物理量を求めることが可能となる。最近では、モンテカルロサンプリングの各ステップにおいて高精度 *ab initio* 電子状態計算を行う *ab initio* 経路積分モンテカルロ法も提案されており、あらかじめポテンシャルエネルギー曲面を用意することなく、多くの局所安定構造が存在するような複雑なポテンシャルエネルギー曲面を持つ分子クラスターなど様々な系に対しての第一原理からの計算が可能となってきた。

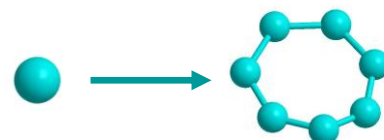


Fig.1 原子核の経路積分表現

しかしながら、*ab initio* 経路積分モンテカルロ法では、計算コストが大きな問題となる。収束した物理量を得るためには広い配置空間に対し数多くのサンプリングが必要であり、電子状態計算の回数はそのサンプリング数に比例する。通常の *ab initio* モンテカルロ法 (古典計算) におけるモンテカルロサンプリングでは、1回の試行変位に対し1回の電子状態計算を行い、試行の採択・棄却を判定するが、試行の採択率を 50%程度とすると計算コストの高い電子状態計算のおよそ半分は棄却されることになり、非常に無駄が大きい。また、古典計算から量子計算への移行に伴って取り扱う粒子数が増加するため、電子状態計算の回数が増え、計算コストはさらに増大する。

そこで本研究では、*ab initio* 経路積分モンテカルロ法の計算を効率化し、計算コストを削減することを目的とする。モンテカルロサンプリングにおいて計算コストの低い近似ポテンシャルを利用した試行変位を導入し、効率的に空間をサンプルする手法を開発する。また、サンプリング中に得られる電子状態計算の結果を動的に利用し、さらに効率を上げるスキームも検討する。

### 【計算手法】

本手法では、*ab initio* 経路積分モンテカルロ法におけるモンテカルロサンプリング1ステップの中で、計算コストが低く、配置をガイドする役割をもつ近似ポテンシャル上で複数回の試行変位を行う。この試行変位の後、*ab initio* 電子状態計算を行い、*ab initio* ポテンシャルと近似ポテンシャルの差に基づいて一連の試行の採択・棄却を決定する。この手続きを Fig.2 に略図で示した。本手法の導入によって、*ab initio* 計算1回あたりの変位が大きくなり、空間を広くサンプルすることが可能となる。物理量の評価は *ab initio* ポテンシャルのみに基づいて行うので、得られる結果は用いる近似ポテンシャルに依存しない。また、用いる近似ポテンシャルが *ab initio* ポテンシャルに近いほど、*ab initio* 計算した配置の採択率が向上し、効率が上がる。

本研究では近似ポテンシャルとして、移動最小二乗 (IMLS) 法による内挿ポテンシャルを使用する。その際に利用する参照点については、モンテカルロ計算と同じレベルの *ab initio* 計算を利用することとし、*ab initio* 分子動力学法により、あらかじめ作成しておく。以下の計算には、MP2 法を用い、基底関数として DZP+diffuse を利用した。使用プログラムは MOLPRO 2006.1 である。

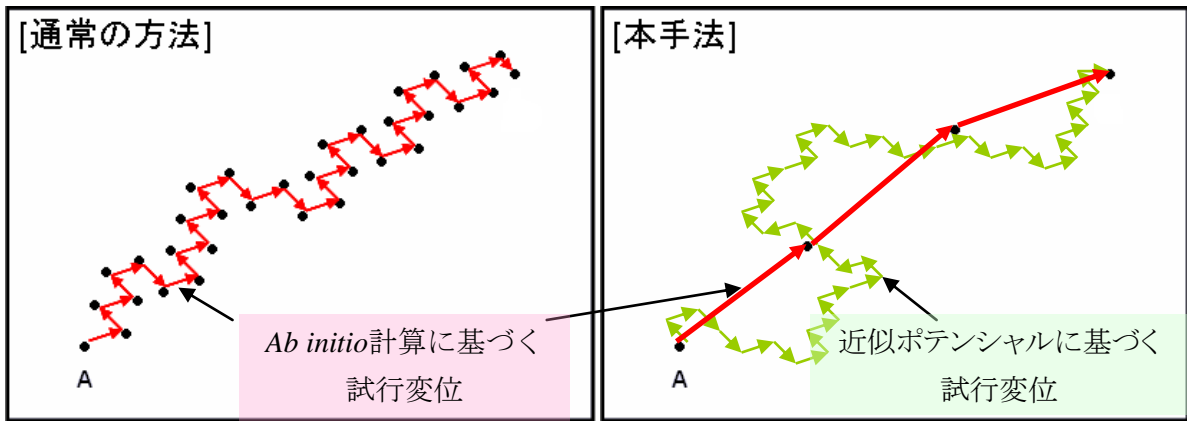


Fig.2 モンテカルロサンプリング手法の比較 (*ab initio*計算を行う点を黒点で示す)。

### 【計算結果】

#### (1) H<sub>2</sub>O

Fig.3 に H<sub>2</sub>O ( $P=24$ ) 分子の 300K における全エネルギー期待値の累積平均を示す。計算時間のほとんどが電子状態計算に費やされるため、電子状態計算の回数に対してプロットすることにより、計算コストを比較する。

本手法では電子状態計算の回数が少ない段階で収束したエネルギー値が得られており、モンテカルロサンプリングの効率化が実現されたことを示している。

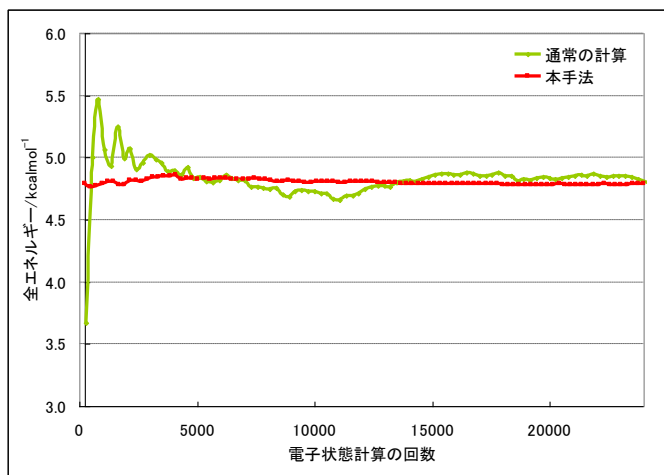


Fig.3 H<sub>2</sub>O ( $P=24$ ) 全エネルギー累積平均

#### (2) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> は構造の傘反転に対してエネルギー障壁をもつことからモンテカルロ法では収束が難しいことがわかっている。この系 ( $P=24$ ) の 300K における全エネルギー期待値の累積平均を Fig.4 に示す。電子状態計算の回数に対して同様にプロットしており、本手法では、より速く収束に向かっていることがわかる。

近似ポテンシャル上でのステップ数、内挿に使用する参照点の数、IMLS 法で利用する関数形等を変化させたときの収束の速さについては当日に発表する。

モンテカルロ計算中に行う *ab initio* 計算の結果も参照点として利用することができるため、モンテカルロ計算を行いながら、参照データを動的に増やし、近似ポテンシャルの精度を上げることも可能である。このスキームを取り入れた結果も当日に発表する。

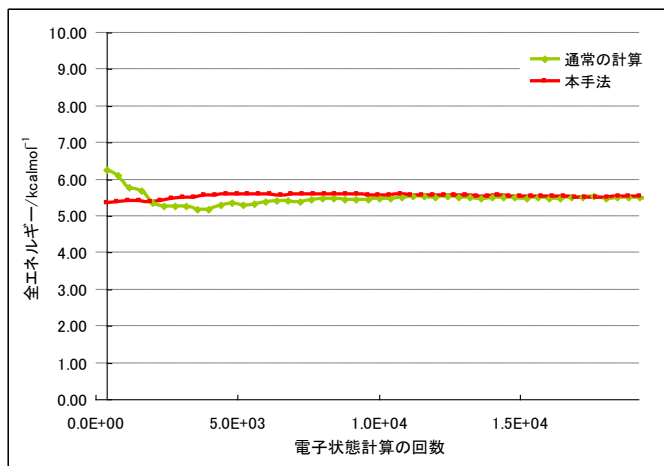


Fig.4 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ( $P=24$ ) 全エネルギー累積平均