

ガウシアン基底量子モンテカルロ法による量子化学計算

電通大物質 佐野 達司

原子や分子の電子構造計算においては軌道数が増大すると共に電子配置数(ヒルベルト空間次元)は巨大になる。よって、膨大な記憶容量と指数的に増大する計算時間の両面から通常量子化学で用いられる変分法に基づく計算方法を大きな系へ適用することは不可能となる。また、多体摂動論に基づく計算方法も計算時間面から適用が困難になる。一方、量子モンテカルロ(QMC)法は大きな系に対しても適用可能な強力な計算方法である。しかしながら、QMC法を電子構造計算に適用した場合には困難な負符号問題に直面する。この問題はある確率に基づいて状態を更新(インポートランスサンプリング)していくとこの確率が負になってしまい、結果としてインポートランスサンプリングが不可能になるか、若しくは精度が極端に悪くなることである。例えば、補助場モンテカルロ法は多体フェルミオン系をシミュレートする有力な方法の一つであるが、積分路シフトなどにより符号問題に対して安定化や軽減させる工夫が必要となる。最近、Corney と Drummond は多体フェルミオン系に対して負符号問題を本質的に起こさないガウシアン基底 QMC 法と呼ばれる確率論的方法を提案した。この方法の基本原理は伊藤(あるいはストラトノヴィッチ)型確率微分方程式の数値積分より得られる解の確率分布関数が存在するならば、それはフォッカー・プランク方程式を満足するという確率解析の定理に基づいている。虚時間 τ における密度演算子はガウシアン演算子基底 $\hat{\Lambda}(\lambda)$ により展開されるが、これを位相空間変数 λ についての積分で表現すれば

$$\hat{\rho}(\tau) = \int d\lambda P(\lambda, \tau) \hat{\Lambda}(\lambda)$$

となる。ただし、 $P(\lambda, \tau)$ は確率分布であり、 $\lambda = (\Omega, \mathbf{n})$ で \mathbf{n} はノーマルクリーン関数に対応する行列、 Ω は重み因子である。適切な確率ゲージを選択することにより導出される位相空間変数に関する確率微分方程式は解として実数値のウォーカーを持ち、重み Ω を正に保持するので負符号問題は生じない。なお、ハバード模型における低温での基底状態の計算結果では対称性が破れるという問題点も指摘されているが、対称性射影スキームにより回避可能であることが報告されている。

本研究の目的は原子・分子の電子構造に対して従来の QMC 法とは全く異なる確率微分方程式に基づくガウシアン基底 QMC 法を用いて数値計算を行うプログラムを開発することである。

原子・分子における電子系に対してガウシアン基底 QMC 法を適用すれば、ハミルトニアンは 2 電子項に条件式 $\hat{n}_{ij\sigma}^2 - \delta_{ij} \hat{n}_{ij\sigma} = 0$ を付加して

$$\hat{H} = \sum_{ij\sigma} \hat{H}_{ij\sigma} + \sum_{ijkl\sigma\sigma'} \hat{H}_{ijkl\sigma\sigma'}$$

$$\hat{H}_{ij\sigma} = h_{ij\sigma} \hat{n}_{ij\sigma} \quad \hat{H}_{ijkl\sigma\sigma'} = \frac{|V_{kl\sigma}^{ij\sigma}|}{2} \left[-\left\{ \hat{n}_{ij\sigma} - \text{sign}(V_{kl\sigma}^{ij\sigma}) \hat{n}_{kl\sigma} \right\}^2 + \delta_{ij} \hat{n}_{ij\sigma} + \delta_{kl} \hat{n}_{kl\sigma} \right]$$

とする。ただし、 $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ であり、 i と j は軌道、 σ はスピンとする。密度行列演算子は電子対に関するウィックの定理に従うガウシアン演算子

$$\hat{\Lambda}(\Omega, \mathbf{n}) = \Omega \det(\mathbf{I} - \mathbf{n}) : \exp[-\hat{c}^\dagger \{2\mathbf{I} + (\mathbf{n}^T - \mathbf{I})^{-1}\} \hat{c}] :$$

により展開される。この方法では多電子系の基底状態を得るために密度演算子に対するリウビル方程式を解く代わりにそれに関係づけられる伊藤型ランジュバン方程式を解く。上述の密度演算子をリウビル方程式に代入し、演算子の写像関係を用いて変換した後に、境界項が零になると仮定して部分積分を行うことにより確率分布 $P(\lambda, \tau)$ の虚時間発展を記述するフォッカー・プランク方程式が得られる。実係数を持つフォッカー・プランク方程式が成立すれば実数値の位相空間においてウィーナー過程に従う伊藤型ランジュバン方程式

$$d\Omega = \left[\sum_{ij\sigma} A_{ij\sigma}^\Omega + \sum_{ijkl\sigma\sigma'} A_{ijkl\sigma\sigma'}^\Omega \right] d\tau$$

$$dn_{xy\rho} = \left[\sum_{ij\sigma} A_{ij\sigma}^{n_{xy\rho}} + \sum_{ijkl\sigma\sigma'} \left(A_{ijkl\sigma\sigma'}^{n_{xy\rho}} + B_{ijkl\sigma\sigma'}^{n_{xy\rho}} \xi_{ijkl\sigma\sigma'} + C_{ijkl\sigma\sigma'}^{n_{xy\rho}} \xi'_{ijkl\sigma\sigma'} \right) \right] d\tau$$

を導出することが可能である。ここで、 $\xi_{ijkl\sigma\sigma'}$ と $\xi'_{ijkl\sigma\sigma'}$ は分散 $1/d\tau$ の正規乱数とする。 Ω に対する伊藤型ランジュバン方程式はドリフト項だけを持つが $n_{xy\rho}$ に対するそれらはドリフト項と拡散項を持つ。上述のハミルトニアンへの付加条件式は虚時間発展する \mathbf{n} が常に実数値になり、かつウォーカー重み Ω が常に正になるようにするためのフェルミオン確率ゲージである(負符号問題を生じない)。伊藤型ランジュバン方程式からウォーカーの虚時間発展を得るための数値積分にはオイラー・丸山スキームあるいはミルシュテインスキーム、さらにより安定なスキームを用いる。 Ω をインポートランスサンプリングの重みとしてモンテカルロ計算を行うために Aimi らの連続的メトロポリス法を採用する。虚時間ステップ $N\Delta\tau$ の発展後にモンテカルロサンプルを Ω 比に基づくメトロポリスアルゴリズムにより格納する。十分なウォーミングアップ後に格納したサンプルは定常マルコフ過程を構成するものとする。ある虚時間におけるウォーカーは確率分布 $P(\lambda, \tau)$ に従って分布するので、物理量期待値は伊藤型ランジュバン方程式の積分により得られるすべてのウォーカーについて Ω の重み付き平均

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_r \Omega^{(r)} \text{Tr}[\hat{O} \hat{\Lambda}(\mathbf{n}^{(r)})]}{\sum_r \Omega^{(r)}}$$

として得られる。

ガウシアン基底関数系を用いたハートリ・フック近似計算から得られる軌道を用いてガウシアン演算子を組み立てるガウシアン基底 QMC 法を展開する。初期密度行列としてハートリ・フック密度行列を用いる。当日、計算結果を発表する予定である。

[文献] (1) FF Assaad et al: Phys Rev B72 (2005) 224518 (2) JF Corney and PD Drummond: Phys Rev B73 (2006) 125112 (3) T Aimi and M Imada: J Phys Soc Jpn 76 (2007) 084709