

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: 高速化のためのアルゴリズム開発

(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。この方法では、電子を粒子によって表すため、極限として数値的厳密解が得られるという利点があるが、多電子の反対称性が満たされず、ボゾンの基底状態が得られてしまうという問題がある(フェルミオン問題)。この問題を回避するために、一般的には、試行波動関数の節を利用するということが行われている(節固定近似)、結果的として、精度が試行波動関数に依存してしまう。試行波動関数の最適化によっても、精度を系統的に改善できるということが知られているが、我々は PMC 法において電子をスレーター行列式、もしくは Configuration State Function を用いて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[1]。他の電子状態理論と比較して、この方法の利点としては、重要な電子配置を自動的に生成できることと、並列化のボトルネックとなる対角化を行わないということがある。

図1に示すように、 N_2 分子(6-31G, 1s core frozen)の結合解離領域では、6電子励起配置が主配置に含まれるが、このような状態も精度良く記述することが出来る。また、最近では、励起状態計算にも拡張した [2]。

プログラムは、GAMESS[3]を基に開発を行い、ウォーカーとしてスレーター行列式を用いている。今回は、より大きな系への応用と、並列計算機の利用を目指して、プログラム的高速化と並列化を行った。

【理論とアルゴリズム】

図2に、今回の方法の計算の流れを示す。分子軌道計算と積分変換は GAMESS のものをそのまま使用している。ウォーカーの初期分布としては、現在、HF 配置のみと CAS-CI 波動関数の係数から決定した分布を使うことができる。精度の初期分布に対する依存は小さいことを確認しているが、HF 近似が悪い系で、CAS-CI の初期分布を使用すれば、収束までのステップを減らすことができ、計算の高速化が可能である。次に、並列計算の中のウォーカーの情報の分散と収集については、正確な全ウォーカー数の把握のために必要であるが、通信時間によって並列化効率が下が

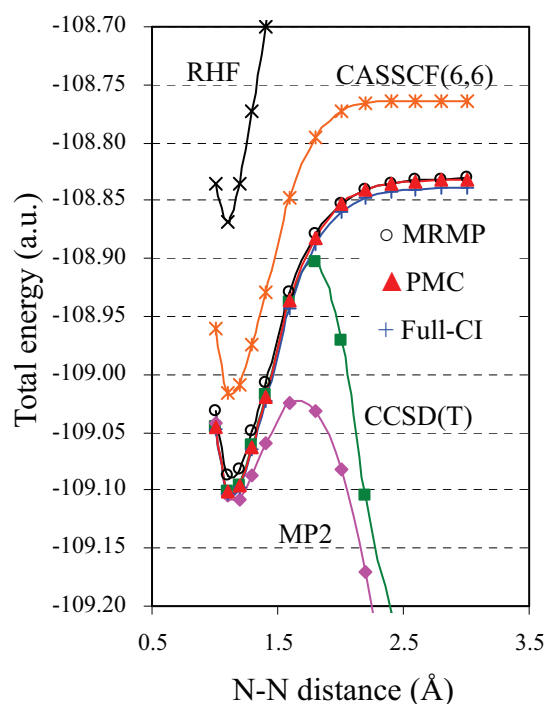


図1: N_2 分子のポテンシャル曲線

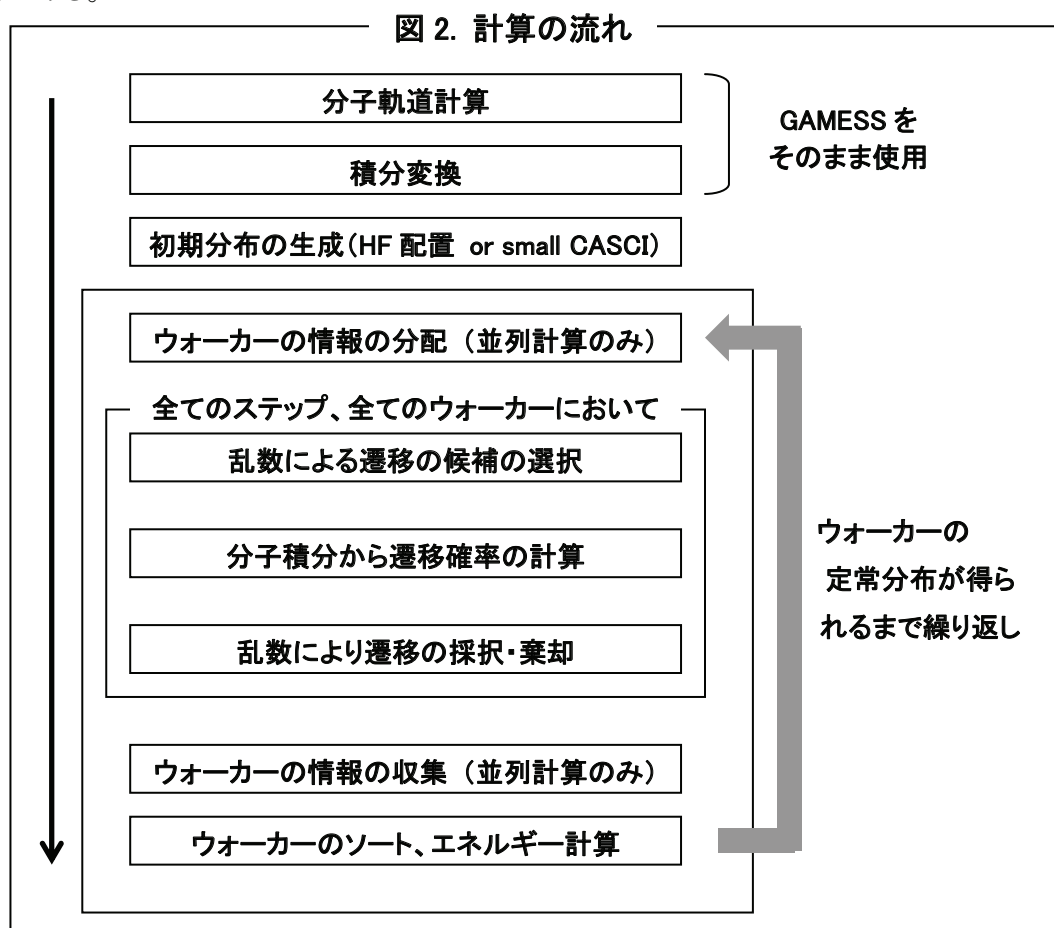
ってしまう。しかしながら、必ずしも毎ステップ必要ではないため、最適な分散と収集の頻度を調べるのが高速化に重要である。次に、各ウォーカーについて行う、遷移の候補の選択、遷移確率の計算、採択・棄却の判断は、各ノードで独立に行うことが出来るため並列化効率ほとんど下がらない。続いて行う各ステップでのエネルギー計算については、以下のように期待値として計算すれば精度が良いが、

$$E_{PMC} = \langle \Psi_{PMC} | \hat{H} | \Psi_{PMC} \rangle \quad (1)$$

PMC 波動関数(Ψ_{PMC})の次元が大きいときは、計算時間がかかりすぎてしまう。一方、以下のように Growth energy を用いれば

$$E_I = E_{I-1} \times N_I / N_0 - (N_0 - N_I) / (\Delta\tau \times N_0) \quad (2)$$

(I と 0 はステップ数、 N は全ウォーカー数)、現在のウォーカー数と前のステップのエネルギーを用いて簡単にエネルギーを見積もることが出来る。ただし、この値は、期待値として求めたものと比較して精度が悪いため、両方のエネルギーの組み合わせが、精度を保つことと高速化に重要である。発表当日は、最適化されたアルゴリズムと実際の計算の加速を紹介する予定である。



[1] Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 463, 431, 2008.

[2] 大塚, 永瀬, 理論化学討論会 2009

[3] M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.*, 14, 1347, 1993.