1E07

相対論的量子モンテカルロ法に対するカスプ補正法

(東大院・工 [1],理研 [2],JST-CREST [3]) ○中塚 温 [1, 2, 3]、中嶋 隆人 [1, 2, 3]、平尾 公彦 [2, 3]

【序】 我々は量子モンテカルロ(QMC)法を相対論的に拡張することを目的としてきた。従来の QMC 法は、多次元の波動関数を直接数値積分することで、電子間距離をあらわに取り込んだ波動関数や多配置の波動関数などの複雑な波動関数を取り扱える高精度電子相関法として知られてきたが、殆どの場合非相対論的な Schrödinger 方程式を基本とし、相対論の取り扱いは摂動補正や擬ポテンシャルなどを用いた間接的なものであった。これまでに我々は、相対論的な Hamiltonian である Zeroth-Order Regular Approximation(ZORA) Hamiltonian [1]に基づく QMC 法を提案してきた。QMC 法では、用いる波動関数の質が、局所エネルギーの振る舞いを通じて結果の精度に大きく影響する。特にカスプ条件として知られる、二粒子が接近した際の波動関数の満たすべき条件は、局所エネルギーが発散しないために重要である。通常 QMC 法では電子-電子のカスプを、Schrödinger 方程式に従って導出された Kato のカスプ条件[2]を用い、Jastrow 項で表現する。一方で電子-核のカスプは、核の近傍で、基底関数もしくは分子軌道を、カスプ条件を満たす関数で置き換えるカスプ補正によって扱われる。これまでいくつかのカスプ補正法が提案されているが、相対論的な QMC 法に対するカスプ補正法はない。核近傍での波動関数の振る舞いは、相対論の効果、QMC 法の安定性の両面に大きく影響するため、適切な相対論的カスプ補正法が重要になる。

【理論】 スピン-軌道相互作用を無視した一成分の scalar ZORA Hamiltonian から導いた ZORA 局所エネルギーは以下のようになる。

$$E_L^{ZORA}(\mathbf{R}) = \frac{\langle \mathbf{R} | H^{ZORA} | \Psi \rangle}{\langle \mathbf{R} | \Psi \rangle} = \sum_i T_{L,i}^{ZORA}(\mathbf{R}) + V^{eN}(\mathbf{R}) + V^{ee}(\mathbf{R})$$

ここで、

$$T_{L,i}^{ZORA}(\mathbf{R}) = -\frac{c^2}{2c^2 - V_i^{ext}(\mathbf{R})} \left(\frac{\nabla_i V_i^{ext}(\mathbf{R})}{2c^2 - V_i^{ext}(\mathbf{R})} \cdot \frac{\nabla_i \Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})} + \frac{\nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})} \right)$$

であり、以下に示す結果においては、$V_i^{ext} = V_i^{eN}$ である。

Ma らの方法[3]と同様に、補正を行う MO を特定の核を中心とした s 軌道成分 $\tilde{\phi}$ 及びそれ以外の成分 η に分割し、補正半径内で $\phi \to \tilde{\phi} = C + \mathrm{sgn}\{\tilde{\phi}(0)\} \exp(p(r))$ の置き換えを行った。ここで

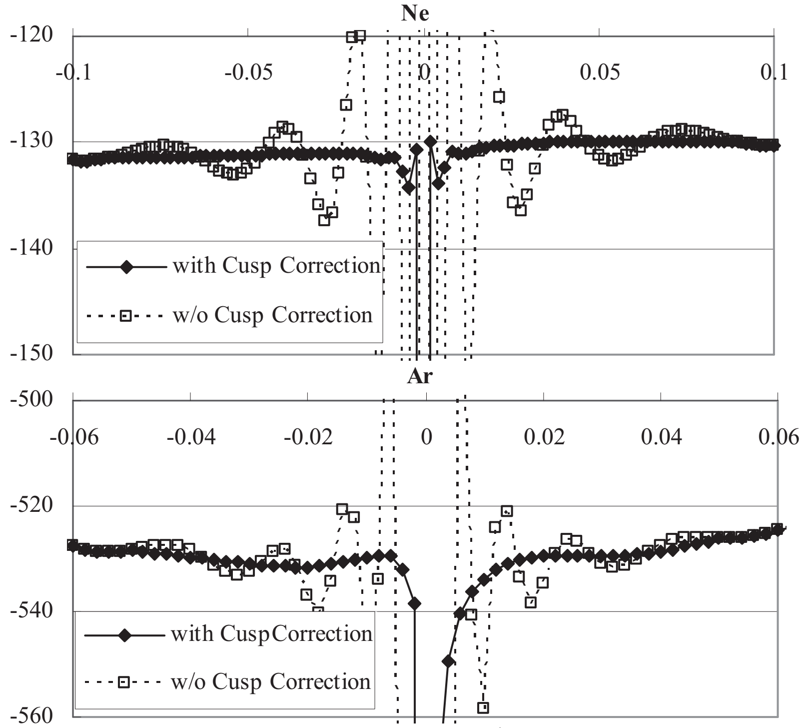
$$p(r) = \alpha_L \ln r + \alpha_0 + \alpha_1 r + \alpha_2 r^2 + \alpha_3 r^3 + \alpha_4 r^4$$

とした。ln の項が今回加えられた相対論による補正項である。ある電子が核に近づく極限($r \to 0$)を考え、他の電子の影響を無視した場合の局所エネルギーを電子-核間距離 r について Taylor 展開し、$1/r$ の項の係数を 0 にするという条件から、

$$\alpha_L = \sqrt{1 - (Z/c)^2} - 1$$

を得た。他のパラメータ$\alpha_0 \sim \alpha_4$については、Ma らと同様の条件を用いて決定した。非相対論的な極限（$c \to \infty$）においては、$\alpha_L = 0$となり、Ma らの非相対論と一致する。

【結果】GTO を用いた、希ガス原子の ZORA/HF 解に対する結果を示す。他の電子を固定し、核に最も近い電子を、核と結ぶ直線上で動かした際の、ZORA 局所エネルギープロットを図に示す。補正を行わない場合、非相対論と同様に局所エネルギーは大きく振動する。これに対し、補正を行った場合には核の極近傍を除いて局所エネルギーが平坦に近くなっている。全エネルギー期待値と、局所エネルギー分散を表に示す。エネルギー期待値の誤差及び、局所エネルギー分散が補正により、減少している。



図．希ガス原子に対する局所エネルギープロット
（横軸：電子-核間距離、縦軸：局所エネルギー、単位：a.u.）

表．希ガス原子の全エネルギー期待値と局所エネルギー分散（単位：a.u.）
（QMC 計算の結果については、括弧内に推定誤差の 1σ を示す）

Atom		HF	補正あり	補正無し
Ne	<E>	-128.8299635	-128.828(2)	-128.821(4)
	variance	------	44	276
Ar	<E>	-530.2996051	-530.290(7)	-530.300(15)
	variance	------	197	43325
Kr	<E>	-2817.8632108	-2817.69(4)	-2817.97(15)
	variance	------	2380	108926

参考文献:

[1] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, J. Chem. Phys., **99**, 4597 (1993)

[2] T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. **10**, 151 (1957)

[3] A. Ma, M. D. Towler, N. D. Drummond, and R. J. Needs, J. Chem. Phys. **122**, 224322 (2005)