

1P133 確率ハートリー・フォック法による分子における電子構造計算

(電通大・量子物質) ○佐野 達司

原子や分子における厳密な電子構造計算においては基底数が増大すると共に電子配置数(ヒルベルト空間次元)は巨大になり、通常の量子化学で用いられる変分法あるいは多体摂動論に基づく計算方法は適用できなくなる。一方、量子モンテカルロ法はこのような系に対しても適用可能な強力な計算方法となる。補助場モンテカルロ法もその一つであるが電子構造計算に適用した場合にはインポートランスサンプリングしていくと確率が負符号になる問題が生じる。昨年の本討論会では多体フェルミオン系に対してこの負符号問題を本質的に起こさないガウシアン基底量子モンテカルロ法による原子分子における *ab initio* 電子構造計算について報告した。この方法では直接に密度行列を計算するが位相空間変数の確率微分方程式に対して N^4 オーダーの独立な正規乱数を発生させる必要があり、またグランドカノニカルアプローチなので電子数が保存されないなどの計算上の困難がある。そこで、本研究においては Juillet らにより提案された確率ハートリー-フォックアプローチを原子分子における *ab initio* 電子構造計算に適用し、その有効性を調べる。

相互作用する多体フェルミオン系のダイナミクスは時間依存ハートリーフォック方程式の確率的拡張により定式化できる。時間発展演算子をボルツマン演算子に置き換えれば厳密な基底状態へ収束する確率1体スキームが得られる。多体フェルミオン状態は確率ハートリー-フォック過程に従って虚時間上をランダムに発展するスレーター行列式から構成される。基底状態の厳密な虚時間発展はスレーター行列式状態の部分空間上のウォーカーの確率平均

$$\exp(-\tau H) |\Phi(0)\rangle = E[\exp(S(\tau)) |\Phi(\tau)\rangle], |\Phi(\tau)\rangle = \prod_n a_{\varphi_n(\tau)}^+ |\rangle$$

に基づいて計算される。ただし、 $E()$ はランダム汎関数についての平均とする。白色雑色雑音はボルツマン演算子の汎関数積分表現から導出され、2p-2h 励起残留相互作用を 1p-1h 励起演算子 O_s により

$$H_{res} |\Phi\rangle = 1/4 \sum_{smppq} \omega_s \langle \psi_p | O_s | \varphi_m \rangle \langle \psi_q | O_s | \varphi_n \rangle a_{\psi_p}^+ a_{\psi_q}^+ a_{\varphi_m} a_{\varphi_n} |\Phi\rangle$$

と分解表現できれば、修正ハバード-ストラトノビッチ変換による線形化より得られる。 S と軌道 φ_n の虚時間発展は次の確率微分方程式により与えられる。

$$dS = -d\tau \bar{H}(\rho_1), S(0) = 0, \bar{H} = \langle \Psi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

$$d|\varphi_n\rangle = (h_{HF} - 1/2\rho_1 v(\rho_1))|\varphi_n\rangle d\tau + \sum_s \sqrt{\omega_s/2}(1-\rho_1)O_s|\varphi_n\rangle dW_s$$

ここで、 h_{HF} はハートリー-フォックハミルトニアン、 ρ_1 は1体密度行列、 W_s は独立なウィーナー過程

$$E(dW_s) = 0, dW_s dW_s = d\tau \delta_{ss}$$

である。軌道に関する式の右辺第1項はドリフト項であり、スレーター行列式に関連づけられるハートリー-フォックハミルトニアンにより誘導される1体ダイナミクスの決定的部分となる。一方、第2項は拡散項であり、スレーター行列式の占有軌道空間に直交する部分空間だけに作用する確率的部分となる。また、軌道 φ_n と双直交関係 $\langle \psi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}$ にある軌道 ψ_m についても類似の確率過程が成立する。

相関多体基底状態はボルツマン演算子が励起固有状態とのすべての重なりを消去するフィルターとして作用し、大きな τ の極限において得られる。この方法では正準アンサンブルにおける期待値のモンテカルロ計算で生ずる符号問題をこうむることはない。

オイラー-丸山スキームなどの数値積分法により確率微分方程式を解く。初期条件を $|\Phi(0)\rangle = |\Psi\rangle$ として、荷重が指数関数的に拡がるのを避けるために全ウォーカー数を固定し、旧ウォーカーの相対的荷重に従って新ウォーカーを選択する確率再配置法を採用する。物理量期待値はウォーカーの確率平均から評価される。基底状態エネルギーは

$$E_g = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{E[\exp(S(\tau)) \langle \Psi | \hat{H} | \Phi(\tau) \rangle]}{E[\exp(S(\tau))]}$$

として計算される。ガウシャン基底関数を用いた ab-initio 確率ハートリー-フォック法により分子の電子基底状態を計算する。初期軌道として通常のハートリー-フォック計算から得られる分子軌道を用いる。当日、計算結果を発表する予定である。

文献 (1) Corney JF and Drummond PD: Phys Rev B73 (2006) 125112

(2) Juillet O and Chomaz Ph: Phys Rev Lett 88 (2002) 142503