4P081

スレーター行列式を用いたプロジェクタモンテカルロ法による高精度計算

（分子研）○大塚 勇起，永瀬 茂

【序】 拡散モンテカルロ法（プロジェクタモンテカルロ(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して電子の移動を制限するということが行われているが（節固定近似）、結果的として、精度が使用した試行波動関数に大きく依存してしまうという新しい問題が生じる。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すという方法を提案した[1]。この方法では、精度はスレーター行列式を表すために用いられた基底関数に依存するようになるが、試行波動関数は必要ではなく、ウォーカー（サンプル）数を増加させることによって確実に精度を上げることができる。プログラムは、GAMESS[2]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た。最近では、この方法を励起状態にも拡張している。[3]

【理論とアルゴリズム】

式(1)の虚時間版の時間依存の Schrödinger 方程式の形式解において、

$$\Psi\left(\tau+\Delta\tau\right)=\exp\left(-\Delta\tau\hat{H}\right)\Psi\left(\tau\right) \tag{1}$$

虚時間推進演算子 $\exp\left(-\Delta\tau\hat{H}\right)$ を $\hat{H}$ の固有ベクトル $\left|i'\right\rangle$ と固有値 $E_{i'}$ によって展開すると、

以下の式(2)のようになる。

$$\sum_{i,j}\left|i\right\rangle\left\langle i\right|\exp\left(-\Delta\tau\hat{H}\right)\left|j\right\rangle\left\langle j\right|=\sum_{i,j}\left|i\right\rangle U^{\dagger}U\left\langle i\right|\exp\left(-\Delta\tau\hat{H}\right)\left|j\right\rangle U^{\dagger}U\left\langle j\right|$$

$$=\sum_{i'}\left|i'\right\rangle\exp\left(-\Delta\tau E_{i'}\right)\left\langle i'\right| \tag{2}$$

ここで、U は基底 $\left|i\right\rangle$ を $\hat{H}$ の固有ベクトル $\left|i'\right\rangle$ に変換するユニタリー行列である (つまり、$U\left|i\right\rangle=\left|i'\right\rangle$，$\hat{H}\left|i'\right\rangle=E_{i'}\left|i'\right\rangle$)。$\hat{H}$ の固有値の中で、基底状態のエネルギー $E_{0'}$ が最小なので、式(2)の $\exp\left(-\Delta\tau E_{i'}\right)$ の中では、基底状態の項 $\exp\left(-\Delta\tau E_{0'}\right)$ が、式(3)のように最大となる。

$$\exp\left(-\Delta\tau E_{0'}\right) > \exp\left(-\Delta\tau E_{1'}\right) > \exp\left(-\Delta\tau E_{2'}\right) > \cdots > \exp\left(-\Delta\tau E_{N'}\right) \tag{3}$$

したがって、式(4)のように虚時間推進演算子 $\exp\left(-\Delta\tau\hat{H}\right)$ を初期波動関数に多数回作用させると、基底状態の波動関数が得られる。

$$\Psi_{Ground}=\exp\left(-\Delta\tau H\right)\times\exp\left(-\Delta\tau H\right)\times\exp\left(-\Delta\tau H\right)\times\cdots\times\exp\left(-\Delta\tau H\right)\Psi_{Initial} \tag{4}$$

今回の方法では、波動関数は電子配置（スレーター行列式）の分布によって表され、モンテカルロシミュレーションにより、電子配置の初期分布が変化してゆき、最終的に Full-CI 解を表す分布に収束する。図1に、1 ステップの 1 つのウォーカー（電子配置）の遷移のアルゴリズムを示す。波動関数は、そのステップにおいて電子配置 $|I\rangle$ にあるウォーカーの個数 N_I を用いて、式(5)のように表される。

$$\Psi_{PMC} = \frac{1}{\sqrt{\sum_I N_I^2}} \left(N_0 |0\rangle + N_1 |1\rangle + N_2 |2\rangle + \cdots + N_N |N\rangle \right) \tag{5}$$

各ステップでのエネルギーは、以下のように中間規格化を用いて計算している。

$$E_{PMC} = \frac{\langle HF | \hat{H} | \Psi_{PMC} \rangle}{\langle HF | \Psi_{PMC} \rangle} \tag{6}$$

他の電子状態理論と比較して、この方法の利点は、重要な電子配置をモンテカルロシミュレーションによって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である。表 1 に、水分子のテスト計算結果を示す。基底関数は cc-pVTZ を用い、active 軌道は 5×53、Full-CI 次元は約 5×10^{12} である。表に示すように、今回の方法（PMC）は、Full-CI 次元よりも少ないウォーカー数（5×10^7, 1×10^8）を使って、CCSD(T)法と非常に近いエネルギーが得られた。

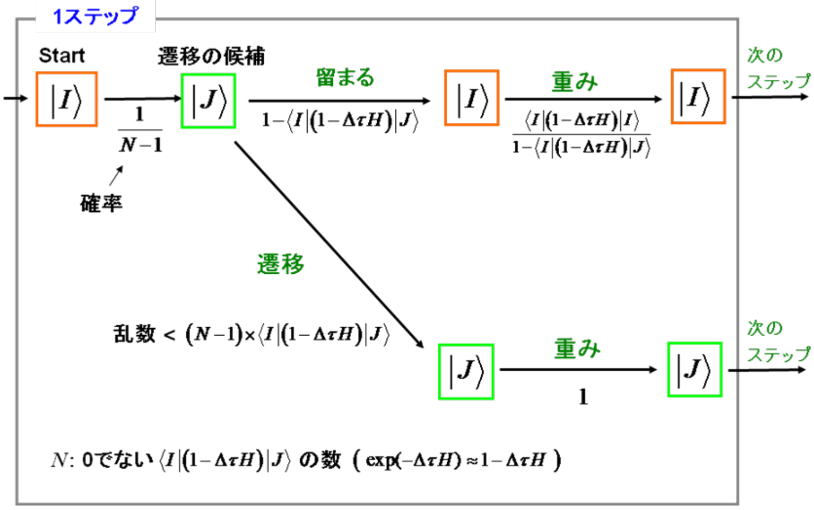

図1．　1 ステップのアルゴリズム

発表当日は、アルゴリズムと計算の詳細、他の系への応用例を紹介する予定である。

表1．　水分子の全エネルギー（a.u.）

PMC(5 x 10^7)	PMC(1 x 10^8)	CCSD	CCSD(T)
-76.341(1)	-76.3428(7)	-76.335960	-76.343825

[1]　Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 463, 431, 2008.
[2]　M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347, 1993.
[3]　Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 485, 367, 2010.