

## 相対論的拡散モンテカルロ法の開発

(理研・計算科学研究機構) ○中塚温、中嶋隆人

【序】並列計算に適した高精度電子相関理論である拡散モンテカルロ (DMC) 法の相対論的拡張を行った。超並列計算機の効率的な利用は、計算科学における共通の課題となっている。特に計算化学においては、Hartree-Fock 法、Kohn-Sham 密度汎関数法などの SCF 計算と、電子相関を扱う post-Hartree-Fock 法の、それぞれに効率的な並列化が必要とされ、様々な手法が研究されている。我々は、並列化効率の高い電子相関手法である量子モンテカルロ (QMC) 法を、相対論効果を含む形に拡張することで、広範な元素に適用可能な高並列電子相関手法を開発してきた。二成分近似相対論法である zeroth-order regular approximation (ZORA) 法の spin-free 部分から局所エネルギーを導くことで、変分モンテカルロ (VMC) 法の枠内で相対論効果を含んだ波動関数最適化、エネルギー計算が可能になった。しかし VMC 法の問題点として、しばしば利用される Jastrow-Slater 型波動関数が必ずしも十分な変分空間を与えず、電子相関の取り込みが不十分であることがある。拡散モンテカルロ (DMC) 法は波動関数を直接得るのではなく、ウォーカーの生成・消滅を含む拡散シミュレーションによって厳密な固有値を得る手法であり、多くの場合 VMC 法より高精度に電子相関を取り込める。今回我々は、ZORA 法に基づく相対論的 QMC 法の DMC 法への拡張を行った。

【理論】 spin-free ZORA ハミルトニアンを以下のように定義する。

$$H^{\text{ZORA}} = \sum_i \left[ \mathbf{p}_i \frac{c^2}{2c^2 - V_i^{\text{ext}}} \mathbf{p}_i + V_i^{\text{ext}} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

このハミルトニアンに対する固有値方程式  $H^{\text{ZORA}}\Phi = E^{\text{ZORA}}\Phi$  に対し、左から試行関数  $\Psi_T$

をかけ、節固定近似下での密度関数  $\rho = \Psi_T^* \Phi > 0$  に対する方程式に変形して、密度関数  $\rho$  についての以下の式を得る。

$$\tilde{H}^{\text{ZORA}} \rho = \left[ \sum_i \vec{\nabla}_i \left\{ - (A_i \vec{\nabla}_i) + 2 (A_i \mathbf{F}_i) \right\} + E_L^{\text{ZORA}} \right] \rho = E \rho$$

この有効ハミルトニアン  $\tilde{H}^{\text{ZORA}}$  に対する、短時間近似の下で Green 関数が ZORA-DMC 法での操作に対応する。  $\tilde{H}^{\text{ZORA}}$  には、運動量演算子と位置演算子の積が含まれるため、拡散前の電子座標から計算可能な Green 関数を得るには、非相対論 DMC 法で用いられる Suzuki-Trotter 展開の打ち切りによる近似に加え、Taylor 展開の低次で打ち切る近似が必要となる。ただし、これらの近似による誤差は、どちらもタイムステップ  $\tau$  の 2 乗のオーダー

であり、 $\tau \rightarrow 0$ の外挿を行うことで補正できる。得られた近似 Green 関数を以下に示す。

$$G(\mathbf{R}'; \mathbf{R}) \cong \prod_i \left[ (4\pi A_i \tau)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{4A_i \tau} \left( (\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i) - (\mathbf{B}_i + 2\mathbf{C}_i) \tau \right)^2 \right\} \right] \times \exp(-\tau E_L^{\text{ZORA}})$$

ここで  $A_i = c^2 / (2c^2 - V_i^{\text{ext}})$ ,  $\mathbf{F}_i = \nabla_i \Psi_T / \Psi_T$ ,  $\mathbf{B}_i(\mathbf{R}) = \nabla_i A_i(\mathbf{R})$ ,  $\mathbf{C}_i(\mathbf{R}) = A_i(\mathbf{R}) \mathbf{F}_i(\mathbf{R})$  で、拡散係数が電子によって異なる点が、非相対論 DMC 法との大きな違いである。

【結果】 ZORA-DMC 法を実装し、原子・分子系に対しテスト計算を行った。RHF もしくは ROHF で得た Slater 行列式に、1s 軌道のみ相対論的カスプ補正を行った試行関数を用い、1ステップに全電子を同時に動かした。以下に希ガスおよび二原子分子の結果を示す。

表 1. 全エネルギー(単位:Hartree)/相関エネルギー  $\Delta$  (単位:mHartree)

	HF	Z-DMC	$\Delta$ (corr+basis)	Ref(NR)
Ne	-128.830308	-129.2049(4)	374.6(4)	376.1(1)
Ar	-530.298887	-530.963(5)	664(5)	666.5(2)
LiH	-7.988545	-8.072563(64)	84.1(1)	82.8
HF	-100.235474	-100.5877(37)	352(4)	388
LiF	-107.161509	-107.5999(17)	438(2)	-
H <sub>2</sub> O	-76.109345	-76.5415(16)	432(2)	-
HCl	-462.663301	-463.50(4)	840(40)	-
Cl <sub>2</sub>	-924.213616	-925.83(4)	1620(40)	-

ZORA 厳密解の文献値がなく直接の比較は難しいが、非相対論 DMC 法と同程度に電子相関を考慮可能であった。更に、より重い原子に対するテストとして Cu 原子(<sup>2</sup>S)とそのカチオン(<sup>1</sup>S)、及び CuH 分子(核間距離: 1.463 Å)に対する ZORA-DMC 計算を行った。

表 2. Cu を含む系の全エネルギー(Hartree)

	HF	dE(HF)	ZMC	error	dE(ZMC)
Cu+	-1662.859161	0.000	-1666.157	0.04	0.000
Cu	-1663.101072	-0.242	-1666.449	0.04	-0.292
CuH	-1663.666214	-0.807	-1667.032	0.07	-0.875

特に Cu のイオン化エネルギーに関しては、実験値-0.284 Hartree に対し、-0.292(11) Hartree と良い一致を示している。相関エネルギーについては非相対論 DMC 法、相対論効果に関しては Dirac-Fock 法を用いた Caffarel らの値は-0.279(11) Hartree であり、ZORA-DMC 法が電子相関効果と相対論効果を同時に良く取り込んでいることがわかる。

理論の詳細、他の計算結果については当日発表する。