

Multi-product 展開を用いた Reptation Monte Carlo 法の開発

(横浜市大院・生命ナノ) ○北 幸海, 立川 仁典

【緒言】

量子モンテカルロ (QMC) 法[1]は、原子や分子そして固体を問わず適用可能な高精度第一原理法として注目されている。特に、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用した拡散モンテカルロ (DMC) 法により、従来の量子化学的手法と比較して遥かに高い精度で変分エネルギーの解析が可能である[2]。しかしながら、(i) 定量的に信頼できる結果を得るためには虚時間ステップに関する外挿が必要不可欠である、(ii) 配置数変動による誤差 (population control bias) が不可避である、といった問題も知られており、これらの問題は大規模系や遷移金属等、電子数の多い系では特に深刻である。さらに、(iii) mixed estimator という特殊な期待値の算定方法を用いるため、系のハミルトニアンと非可換な物理量の算定が原理的に難しく、これは QMC 法の適用範囲を著しく狭めている要因の1つとなっている。

Reptation Monte Carlo (RMC) 法[3]は、DMC 法と同様、虚時間発展を利用した QMC 法の一つであるが、配置数変動による誤差を原理上伴わず、またハミルトニアンと非可換な物理量を厳密な表式で算定可能な QMC 法である。一方、近年 Chin によって開発された Multi-product (MP) 展開法[4]は、指数型演算子に対する高次展開法の1つであり、二次のプロパゲータのみを組み合わせるだけで、偶数次のプロパゲータを実装可能な手法である。したがって、MP 展開法による高次プロパゲータを実装した RMC 法を開発する事で、(i)虚時間ステップの外挿が不要であり、(ii)配置数変動による誤差を原理上伴わず、かつ(iii)ハミルトニアンと非可換な物理量の厳密算定が可能な、新しい量子モンテカルロ法の開発が可能となる。

本研究では、Multi-product 展開による高次の虚時間プロパゲータを用いた Reptation Monte Carlo 法の定式化、およびプログラムへの実装を行い、二原子分子への振動状態を例にその有効性を検証した。

【方法】

時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用した QMC 法では、任意の試行波動関数 $|\Psi_T\rangle$ に虚時間プロパゲータを作用させる事で系の正確な固有状態 $|\Psi_0\rangle$ を抽出する：

$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-\frac{\tau}{2}\hat{H}} |\Psi_T\rangle. \quad (1)$$

ここで \hat{H} は系のハミルトニアン、 τ は虚時間を表す。Reptation Monte Carlo 法は、系の正確な固有状態 $|\Psi_0\rangle$ を用いて、以下で定義される仮想的な分配関数 Z_0 を導入し、この分配関数をメトロポリス法によってサンプリングする事で、系の正確な波動関数とエネルギー固有値を求める方法である：

$$Z_0 \equiv \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle \Psi_T | e^{-\tau \hat{H}} | \Psi_T \rangle. \quad (2)$$

実際の計算では、経路積分形式で虚時間プロパゲータを短時間分解した後、短時間近似によって得られる近似的な分配関数を用いる。例えば、二次の短時間近似を用いた分配関数は以下のように表される：

$$Z_0 = \int \cdots \int \Psi_T(x_0) \left[\prod_{i=0}^{N-1} g(x_i, x_{i+1}; \Delta\tau) \right] \Psi_T(x_N) \times \prod_{j=0}^{N-1} e^{-\frac{\Delta\tau}{2} \{ \varepsilon(x_j) + \varepsilon(x_{j+1}) \}} dx_0 \cdots dx_N. \quad (3)$$

ここで N は虚時間プロパゲータの分割数、 $\Delta\tau (= \tau / N)$ は虚時間ステップ、 $\varepsilon \equiv \Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T$ は局

所エネルギー、 g は $|\Psi_T|^2$ に従う分布を生成する短時間プロパゲータである。

一方、近年 Chin によって開発された Multi-product 展開法は、以下のように二次のプロパゲータ G_2 を組み合わせる事で、偶数次の高次プロパゲータ G_{2n} を表す方法である：

$$G_{2n}(\Delta\tau) = \sum_{i=1}^n c_i G_2^{k_i} \left(\frac{\Delta\tau}{k_i} \right) + O(\Delta\tau^{2n+1}), \quad c_i = \prod_{j=1(i \neq j)}^n \frac{k_i^2}{k_i^2 - k_j^2}. \quad (4)$$

ここで $\{k_i\} (i=1 \sim n)$ は同一の値を含まない限り任意の値である。本研究では MP 展開法を用いて、4, 6, 8 次の高次プロパゲータの実装を行った。具体的な表式は以下のようなものである：

$$\begin{aligned} G_4(\Delta\tau) &= -\frac{1}{3}G_2(\Delta\tau) + \frac{4}{3}G_2^2\left(\frac{\Delta\tau}{2}\right), \\ G_6(\Delta\tau) &= \frac{1}{45}G_2(\Delta\tau) - \frac{4}{9}G_2^2\left(\frac{\Delta\tau}{2}\right) + \frac{64}{45}G_2^4\left(\frac{\Delta\tau}{4}\right), \\ G_8(\Delta\tau) &= -\frac{1}{840}G_2(\Delta\tau) + \frac{2}{15}G_2^2\left(\frac{\Delta\tau}{2}\right) - \frac{27}{40}G_2^3\left(\frac{\Delta\tau}{3}\right) + \frac{54}{35}G_2^6\left(\frac{\Delta\tau}{6}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

【結果と考察】

開発した手法の有効性を検証するため、 H_2 分子の零点振動エネルギー (ZPE) の解析を行った。試行波動関数には調和振動子の固有関数を用い、ポテンシャルエネルギーには Full-CI/aug-cc-pVTZ レベルの多点計算にフィッティングした Morse ポテンシャルを用いた。

Figure 1 に開発した手法による ZPE の虚時間ステップ依存性を示す。2 次展開の RMC 計算では、最も小さい虚時間ステップ ($0.01 \times 10^{-4} K^{-1}$) において、Morse ポテンシャルの厳密値 ($2266.57 cm^{-1}$) と誤差の範囲内で一致しているが、その依存性は大きい事がわかる。一方、MP 展開法による高次プロパゲータを用いた RMC 計算では、系統的に虚時間ステップ依存性が改善しており、特に 8 次の RMC 計算では、 $0.15 \times 10^{-4} K^{-1}$ という大きな虚時間ステップにおいても、厳密解に収束している事がわかる。

発表当日は、RMC 法と MP 展開法についてより詳細に説明するとともに、非可換演算子の解析結果についても報告を行う。

【参考文献】

- [1] B. L. Hammond, W. A. Lester Jr. and P. J. Reynolds, “*Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*” (World Scientific, 1994).
- [2] Y. Kita, *et al.*, J. Chem. Phys. **131**, 134310 (2009); Y. Kita *et al.* J. Chem. Phys. in press (2011).
- [3] S. Baroni and S. Moroni, Phys. Rev. Lett., **82**, 4745 (1999).
- [4] S. A. Chin, e-print arXiv:0809.0914v2 (2009); R. E. Zillich, J. M. Mayrhofer, and S. A. Chin, J. Chem. Phys., **132**, 044103 (2010).

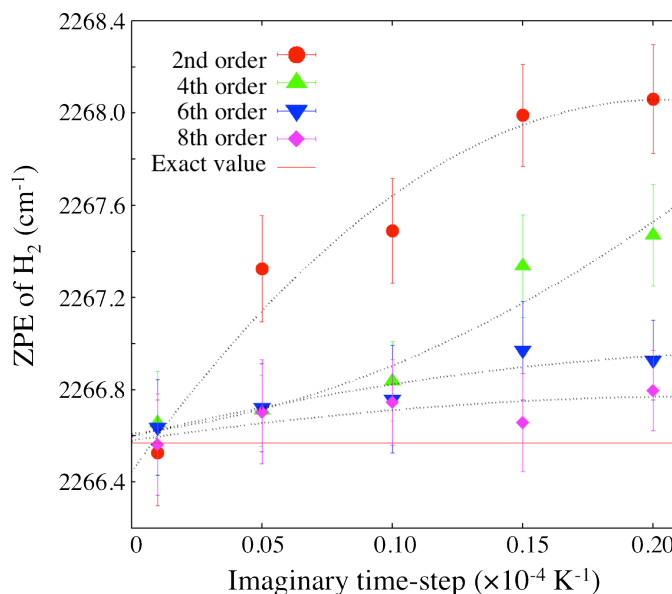


Figure 1. Imaginary time-step dependence of the zero-point vibrational energy (ZPE) of H_2 molecule.