

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

Development of Reptation Monte Carlo method with higher order propagator based on Multi-product expansion

(Yokohama-city Univeristy) Yukiumi KITA, Masanori TACHIKAWA

【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、原理上、配置数変動による誤差を伴わず、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。また近年 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、偶数次の高次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。

そこで本研究では、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、幾つかの小分子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、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：

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

ここで $|\Psi_0\rangle$ は系の正確な固有関数を表す。RMC 法では、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、2~24 次の高次プロパゲータの実装を行った。

【結果と考察】

開発した手法の有効性を検証するため、 H_2 および H_2O 分子の振動状態の解析を行った。RMC 計算における配置空間の定義には、分子の平衡構造で定義された基準振動座標を用い、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) は、Born-Oppenheimer 近似の下で第一原理計算から得られた grid 点を多次元スプライン補完することで生成した（計算レベルは H_2 では Full-CI/aug-cc-pVTZ、 H_2O では CCSD(T)/aug-cc-pVTZ）。

Figure 1 に開発した手法による H_2 分子の ZPE の虚時間ステップ依存性を示す。Figure 1 より、最もプロパゲータの精度が低い $N_{MP}=2$ の場合には、非常に小さな時間ステップ($\Delta\tau=1 \times 10^{-6} K^{-1}$)を用いなければ、数値的厳密解と同等の結果は得られないことがわかる。一方、MP 展開による高次プロパゲータを用いることで ZPE は系統的に改善し、 $N_{MP} \geq 22$ では使用した全ての時間ステップで厳密解と同等の結果が得られることがわかった。発表当日は、 H_2O 分子の振動状態解析の結果についても報告を行う予定である。

【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).

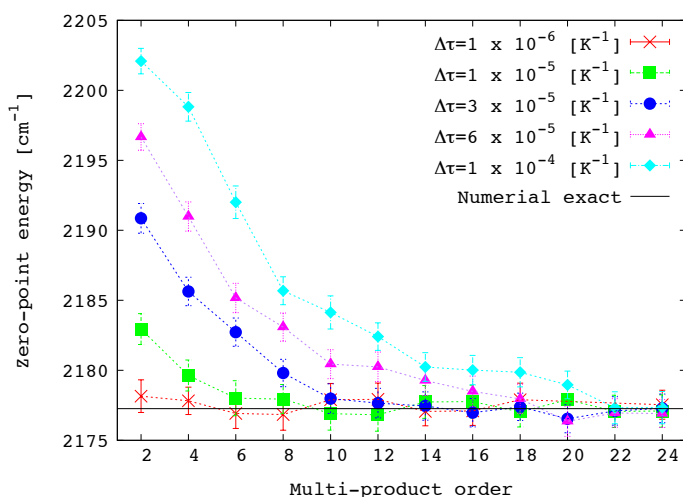


Fig. 1. The multi-product order dependence on the zero-point energy (ZPE) of H_2 molecules obtained with reptation Monte Carlo calculations. The error bar in each symbol means the standard deviation of ZPE. The numerical exact value obtained with Störmer-Levy method (black solid line) is also shown.