

スレーター行列式を使用した量子モンテカルロ法：  
F12 法との組み合わせによる高精度計算

(神戸大システム情報) ○大塚 勇起, 天能 精一郎

High-accuracy calculations by a hybrid F12 and determinantal-based  
quantum Monte Carlo method

(Kobe Univ.) Yuhki Ohtsuka and Seiichiro Ten-no

**【序】** 拡散モンテカルロ法(プロジェクトモンテカルロ(PMC)法)は、高精度かつ並列化効率の高い理論である。スーパーコンピュータでの計算に適しているため、近年、注目を集めている。この方法では、電子は粒子として扱われる。波動関数の反対称性を考慮するためには、あらかじめ計算された試行波動関数(ガイド関数)の節が利用されるが、その結果として、計算精度は使用されたガイド関数に強く依存するという問題が生じる。

我々は、PMC 法のガイド関数依存性を回避するために、電子を粒子ではなくスレーター行列式(SD)を用いて表す方法を提案した(PMC-SD 法)[1,2]。スレーター行列式によって波動関数の反対称性が自動的に満たされるので、ガイド関数は不必要となる。この方法では、Full-CI 解を近似できるため、結合解離など既存の方法では再現が困難な系にも応用が可能であると考えている。しかしながら、拡散モンテカルロ法では、極限として数値的厳密解が得られるのに対して、PMC-SD 法の精度は、スレーター行列式を生成するために用いられた基底関数に依存してしまう。近年、基底関数の遅い収束性を改善するために、電子間の距離を波動関数に含める方法(F12 法もしくは、R12 法と呼ばれる[3,4])が急速に発展しているが、本研究の目的は、PMC-SD 法と F12 法を組み合わせることにより、適度な大きさの基底関数を使用してシュレーディンガー方程式の精密な解を求めることである(PMC-SD-F12 法と呼ぶ)。

**【理論】** PMC-SD 法では、虚時間  $\tau$  における波動関数は、スレーター行列式(電子配置)  $|I\rangle$  と、 $|I\rangle$  であるウォーカーの個数  $n_I(\tau)$  を用いることによって以下のように定義される。

$$\Psi_{\text{PMC-SD}}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\sum_I (n_I(\tau))^2}} \times \sum_I n_I(\tau) |I\rangle = \sum_I C_I(\tau) |I\rangle$$

また、スレーター行列間の遷移確率や電子エネルギーは以下のように計算できる。

$$\text{電子配置 } |I\rangle \text{ から } |J\rangle \text{ への遷移確率} \quad \langle I | (1 - \Delta\tau H) | J \rangle$$

$$\text{虚時間 } \tau \text{ における電子エネルギー} \quad E_{\text{PMC-SD}}(\tau) = \frac{\langle 0 | H | \Psi_{\text{PMC-SD}}(\tau) \rangle}{C_0(\tau)}$$

ここで、 $|0\rangle$  には、通常 Hartree-Fock 配置を選ぶ。

PMC-SD-F12 法では、遷移確率や電子エネルギーを計算するときに、通常ハミルトニアン  $H$  の代わりに、F12 法によって相似変換されたハミルトニアン  $H' = \exp(-R)H \exp(R)$  を使用する。ここで、 $R$  は以下のように定義される。

$$R = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha\beta | Q_{12} R_{12} | ij \rangle E_{\alpha i} E_{\beta j}$$

$E_{\alpha i}$  は、unitary group generator であり、 $R_{12}$  と  $f_{12}$  は、それぞれ論理推進演算子とスレーター型ジェミナル相関因子を表す。

$$\langle \alpha\beta | R_{12} | ij \rangle = \frac{3}{8} \langle \alpha\beta | f_{12} | ij \rangle + \frac{1}{8} \langle \alpha\beta | f_{12} | ji \rangle,$$

$$f_{12} = -\frac{1}{\gamma} \exp(-\gamma r_{12})$$

今回は、強い直交化演算子  $Q_{12}$  として Ansatz 1 と呼ばれるものと、より精度が高くスタンダードな Modified Ansatz 2 の 2 種類を使用した。

$$\text{Ansatz 1} \quad Q_{12} = (1 - P_1)(1 - P_2) \quad (P_1 = |\varphi_p(1)\rangle\langle\varphi_p(1)|)$$

$$\text{Modified Ansatz 2} \quad Q_{12} = (1 - O_1)(1 - O_2) - V_1 V_2 \quad (O_1 = |\varphi_i(1)\rangle\langle\varphi_i(1)|, V_1 = |\varphi_a(1)\rangle\langle\varphi_a(1)|)$$

**【結果と考察】** TABLE 1 に、PMC-SD 法と PMC-SD-F12 法を Ne 原子に応用した結果を示す。PMC-SD-F12 法によって計算された相関エネルギーは、PMC-SD 法の結果よりも基底関数に対して速く収束した。Modified Ansatz 2 を使用した結果は、Ansatz 1 の結果と比較して、さらに収束性が良い。今回の最も精度の高い計算 (Modified Ansatz 2, aug-cc-pCVQZ) では、現在、最高精度の結果を与える CCSDT-R12 法[5] (390.6(4) mE<sub>h</sub>) と、ほぼ同じ結果 (390.6(9) mE<sub>h</sub>) が得られた。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。

**TABLE 1** PMC-SD 法と PMC-SD-F12 法による Ne 原子の相関エネルギー (in mE<sub>h</sub>)

Method	aug-cc-pCVXZ		
	D	T	Q
CCSD(T)	256.5	344.9	372.0
PMC-SD	256.3(6)	344.6 (8)	372 (1)
PMC-SD-F12 (Ansatz1)	315.0(4)	365.3 (9)	382.0(9)
PMC-SD-F12 (Ansatz2)	381.6(7)	388 (1)	390.6(9)

- [1] Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 463, 431, (2008).
- [2] Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 485, 367, (2010).
- [3] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.*, 398, 56, (2004).
- [4] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-no, and E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 25 427-468 (2006).
- [5] T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, *J. Chem. Phys.*, 130, 054101-1-10 (2009).