

モデル空間量子モンテカルロ法 I 基本的なアイデアと予備的計算 (神戸大) 天能 精一郎

Model space quantum Monte Carlo method I: Basic ideas and pilot applications

(Kobe univ.) Seiichiro Ten-no

最近、スレーター行列式を用いた配位空間での量子モンテカルロ法が注目を集めている [1, 2]。これらの手法は、通常の完全 CI 計算ではメモリーの制限で取り扱えない大次元の CI 係数を離散的なウォーカーの統計分布で表現し、(1.1) の虚時間発展に従って全ての励起状態の寄与を指数関数的に減衰させ、厳密な基底状態の波動関数とエネルギーを得るものである。

$$\Psi(\tau) = e^{-\tau(\hat{H}-E)}\Psi(0) \quad (1.1)$$

完全基底関数極限での完全 CI 解を用いるための F12 法 [3, 4] や、周期系への拡張による固体のスピンギャップの厳密解の計算 [5] が行われており、従来手法では定性的な記述すら困難な電子状態の計算が可能になってきている。一方、これらの量子モンテカルロ法では、完全 CI に近いエネルギーが現実の計算時間内で得られる反面、擬縮重を伴う相関の強い電子系では符号問題が顕著になる事や、励起状態の計算に適用出来ないという問題がある。本研究では、CI 係数の代わりに有効ハミルトニアンを確率的に求めるモデル空間量子モンテカルロ法 (MSQMC 法) [6] を提案し、擬縮重を含む基底状態と励起状態を取り扱い可能にする。

擬縮重電子状態を取り扱う有効ハミルトニアンの構築には、Löwdin 分割法と呼ばれるエネルギー依存分割法 (EDP) と、行列型 Bloch 方程式を用いたエネルギー非依存分割法 (EIP) とがある。EIP は侵入状態の問題 (Intruder state problem) を伴う事が多いため、ここでは EDP を用いた量子モンテカルロ法の定式化を行う。EDP では、与えられたエネルギー近傍の電子状態について、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{PP} & \mathbf{H}_{PQ} \\ \mathbf{H}_{QP} & \mathbf{H}_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_P \\ \mathbf{C}_Q \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \mathbf{C}_P \\ \mathbf{C}_Q \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

モデル空間 (P-空間) の CI 係数とその外側 (Q-空間) の CI 係数がトランスファー行列によって $\mathbf{C}_Q = \mathbf{T}_{QP}\mathbf{C}_P$ のように関係付けられ、モデル空間での有効ハミルトニアンの固有値問題に帰着する。

$$\mathbf{H}_{PP}^{\text{eff}}\mathbf{C}_P = E\mathbf{C}_P \quad (1.3)$$

$$\mathbf{H}_{PP}^{\text{eff}} = \mathbf{H}_{PP} + \mathbf{H}_{PQ}\mathbf{T}_{QP} \quad (1.4)$$

トランスファー行列は線形方程式により求める事が出来る。

$$-(\mathbf{H}_{QQ} - \mathbf{I}_{QQ}E)\mathbf{T}_{QP} - \mathbf{H}_{QP} = 0 \quad (1.5)$$

一方、(1.1) から得られる \mathbf{C}_Q の虚時間発展

$$\frac{d\mathbf{C}_Q(\tau)}{d\tau} = -(\mathbf{H}_{QQ} - \mathbf{I}_{QQ}E)\mathbf{C}_Q - \mathbf{H}_{QP}\mathbf{C}_P \quad (1.6)$$

に $\mathbf{C}_Q = \mathbf{T}_{QP}\mathbf{C}_P$ を代入し、 \mathbf{C}_P の和を分解すれば、十分条件としてトランスファー行列

の虚時間発展が得られる。

$$\frac{d\mathbf{T}_{QP}(\tau)}{d\tau} = -(\mathbf{H}_{QQ} - \mathbf{I}_{QQ}E)\mathbf{T}_{QP} - \mathbf{H}_{QP} \quad (1.7)$$

この定常状態 ($d\mathbf{T}_{QP}(\tau)/d\tau=0$) は(1.5)に他ならず、EDPの解である事が分かる。MSQMC法では、右辺の寄与を3つに分割し、1)diagonal death/cloning, 2)Q-space spawning, 3)P-space spawningの各ステップによってトランスファー行列の振幅に対するウォーカーの分布密度ダイナミクスを行い、マクロステップ毎の有効ハミルトニアンに対角化により状態エネルギーの更新を行う。任意の励起状態が状態エネルギーを変える事により計算可能である。

図1にDZP基底を用いたH4モデルに対するエネルギーの虚時間発展を示す。線形の構造では $|(1a_1)^2(1b_2)^2|$ の単一配置が主配置であるため、全ての方法でエネルギーの分散が小さい。一方、正方構造では $|(1a_1)^2(1b_2)^2|$ と $|(1a_1)^2(2a_2)^2|$ の二つの配置が競合する擬縮重状態となるため、従来のFCIQMC法やモデル空間の次元を1に制限したMSQMC/1では、符号問題が顕著になり、統計誤差が大きくなる事が分かる。MSQMC/SPDでは、44次元のモデル空間が動的に発生され、非常に速やかに完全CIエネルギーに収束している。同様にN₂分子の核間距離を変えたエネルギー誤差を図2に示す。MSQMC/SPD法では全ての核間距離で基底状態と ${}^5\Sigma_g^+$ への励起エネルギーを定量的に計算可能である。

MSQMC法は、擬縮重を含むあらゆる励起状態についてほぼ厳密解を得る事が可能な手法であり、これまでの分子軌道計算で取り扱いが困難であった多くの現象に切り込めるポテンシャルを持っている。又、伝播はモデル空間の行列式に対して独立である事を利用して、大塚らによる超並列実装も行われている。

【参考文献】

1. Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 431 (2008).
2. G. H. Booth, A. J. W. Thom and A. Alavi, *J. Chem. Phys.*, **131**, 054106 (2009).
3. Y. Ohtsuka and S. Ten-no, *AIP Conf. Proc.*, **1456**, 97 (2012).
4. G. H. Booth, D. Cleland, A. Alavi, and D. P. Tew, *J. Chem. Phys.*, **137**, 164112 (2012).
5. G. H. Booth, A. Grueneis, G. Kresse, and A. Alavi, *Nature*, **493**, 365 (2013).
6. S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **138**, 164126 (2013).

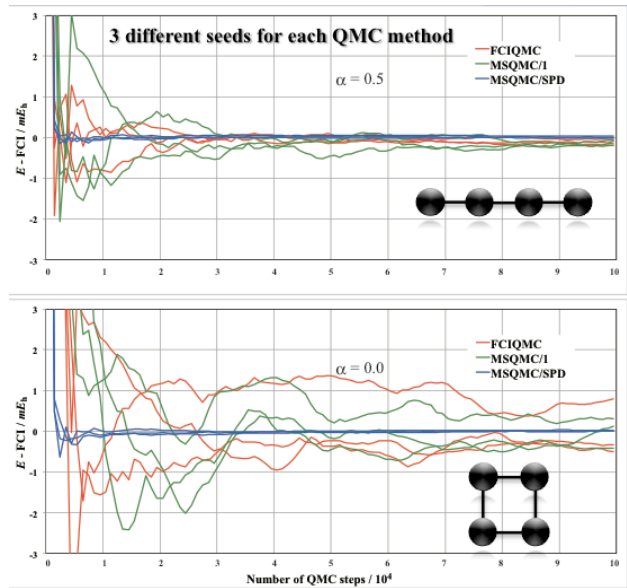


図1. 各種 QMC 法でのエネルギー虚時間発展

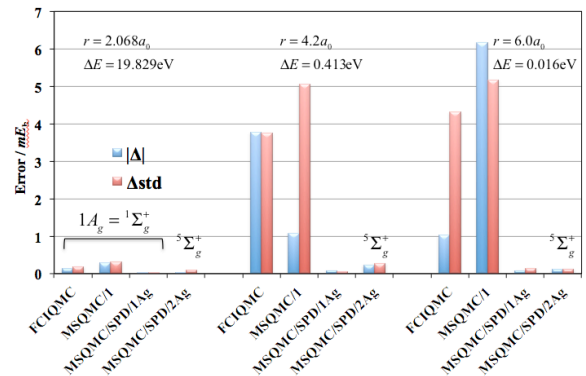


図2. N₂分子の誤差と原子間距離の関係