

モデル空間量子モンテカルロ法による高精度計算

(神戸大システム情報) ○大塚 勇起, 天能 精一郎

High accuracy calculations using the model space quantum

Monte Carlo method

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

【序】 励起状態のポテンシャル曲面や多核金属錯体のように擬縮重電子状態を持つ系を精密に計算するためには、多参照理論が必要である。参照関数として、主に Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)波動関数が用いられるが、含まれる電子配置の個数は、Active Space の大きさに対して階乗的に増加するため、計算することのできる系のサイズが限定される。異なるアプローチとして、配置空間の量子モンテカルロ法[1,2]がある。これらの方法では、CASSCF 法で取扱うことよりも大きな active space から、モンテカルロ法によって重要な電子配置を選択することが可能である。しかしながら、これらの理論は射影法に基づくため、擬縮重状態に応用すると精度が急速に落ちることが知られている。この問題を解決するために、モデル空間モンテカルロ法 (MSQMC 法) [3]は提案された。Effective Hamiltonian の対角化によって、完全縮重や擬縮重を伴う励起状態を計算可能である。プログラムは既に並列化されており、モデル空間 (P-空間) に含まれる電子配置は、MPI によって各ノードに分配され、ウォーカーに関する計算は、MPI/OpenMP によって並列化されている。さらに、イニシエーター法[4]の導入により、精度を落とさずに重要ではないウォーカーを消去することによって計算の高速化を行った。今回は、MSQMC 法を使用して、様々な励起状態のポテンシャル曲線の計算を行った。

【理論】 MSQMC 法では Configuration Interaction(CI)波動関数を仮定する。配置空間は、Löwdin の分割法を用いて、電子状態を特徴づける P-空間と、それ以外の Q-空間に分けられ、シュレーディンガー方程式は以下のように書くことができる

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{PP} & \mathbf{H}_{PQ} \\ \mathbf{H}_{PQ} & \mathbf{H}_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_P \\ \mathbf{C}_Q \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \mathbf{C}_P \\ \mathbf{C}_Q \end{pmatrix} \quad (1)$$

係数のベクトルである \mathbf{C}_P と \mathbf{C}_Q は、トランスファー行列 (\mathbf{T}_{QP}) によって以下のように関係づけられる。

$$\mathbf{C}_Q = \mathbf{T}_{QP} \mathbf{C}_P \quad (2)$$

トランスファー行列によって \mathbf{C}_Q をシュレーディンガー方程式から取り除くことができる。

$$\mathbf{H}_{PP}^{\text{eff}} \mathbf{C}_P = E \mathbf{C}_P \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{H}_{PP}^{\text{eff}}$ は Effective Hamiltonian であり、以下のように書かれる。

$$\mathbf{H}_{PP}^{\text{eff}} = \mathbf{H}_{PP} + \mathbf{H}_{PQ} \mathbf{T}_{QP} \quad (4)$$

MSQMC 法では、(5)式のようなトランスファー行列の虚時間発展を、配置空間の量子モンテカルロ法を使用してシミュレーションを行い、定常状態になったとき、目的のトランスファー行列が得られる。

$$\frac{d\mathbf{T}_{QP}(\tau)}{d\tau} = -(\mathbf{H}_{QQ} - E\mathbf{I}_{QQ})\mathbf{T}_{QP}(\tau) \mathbf{H}_{QP} \quad (5)$$

目的の状態のエネルギー E が方程式に含まれているため (Energy dependent partitioning)、定常的な E が得られるまで、(3)式と(5)式の計算を繰り返す。

【計算結果と考察】 図1に、イニシエーター近似を用いた MSQMC 法 (i -MSQMC) による O_2 分子のイオン化状態のポテンシャル曲線と、Rydberg-Klein(RK)法よる結果[5]との比較を示す。2つの方法による7つの状態のポテンシャル曲線の形状は、1~3.0Å にわたって良く一致した。RK 法では、 $c^4\Sigma_u^-$ 状態の曲線は、平衡構造付近しか提案されていないが、今回の計算で、 $b^4\Sigma_g^-$ 状態と同じ $O(^1D)+O(^4S^0)$ に解離することが解った。また、励起状態の計算では、幾つかの状態で、初期の P-空間には含まれていない Rydberg 励起の電子配置の寄与が計算中に大きくなり、その配置を P-空間に移動させることによって、自動的に Rydberg 状態の計算を行うことができた。当日は、他の系への応用例を紹介する予定である。

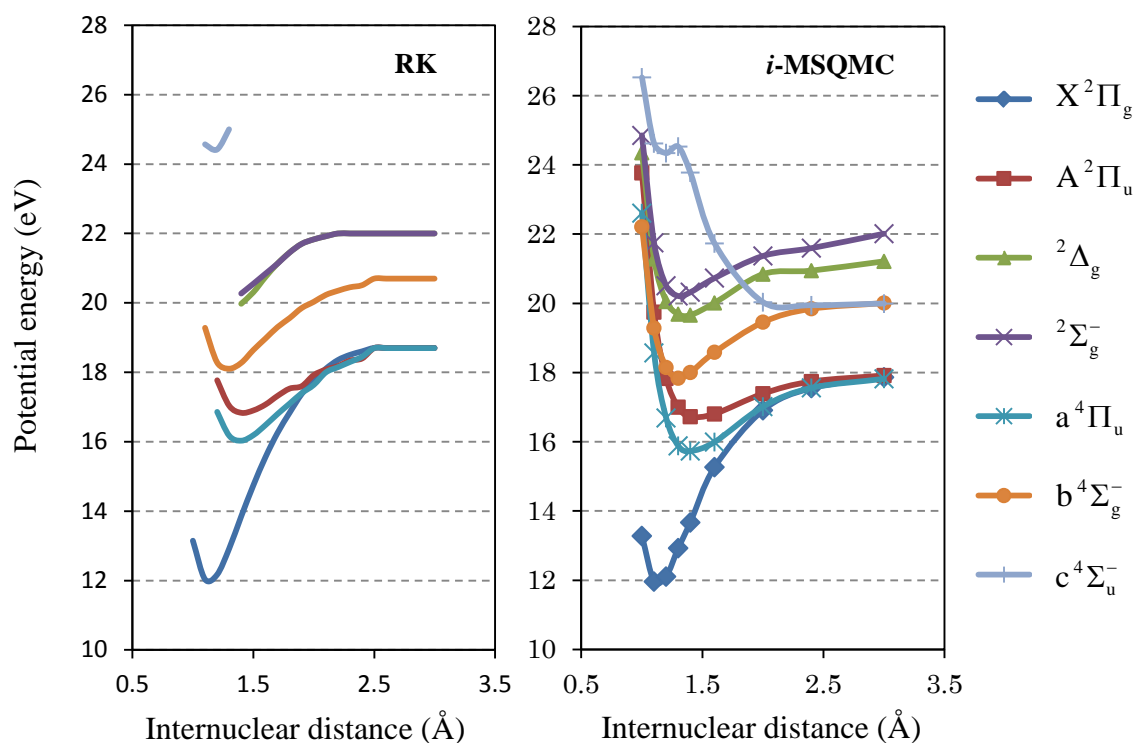


図 1. i -MSQMC 法と RK 法による O_2 分子のイオン化状態のポテンシャルカーブ

- [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] S. Ten-no, J. Chem. Phys., **138**, 164126, (2013).
- [4] D. Cleland, G. H. Booth, and A. Alavi, J. Chem. Phys. **132**, 041103 (2010).
- [5] F. R. Gilmore, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **5**, 369 (1965).