

修正ベクトルをサンプリングした新しいモンテカルロ CI 法

(北大触媒研) ○大塚 勇起

A new Monte Carlo CI method using sampled correction vectors

(Hokkaido Univ.) Yuhki Ohtsuka

【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計算するためには、大きな active space を取扱うことが可能なことと、狭いエネルギー領域に存在する多数の状態を計算できることが重要である。Monte Carlo Configuration Interaction (MCCI) 法[1] は、モンテカルロ法による電子配置の生成と、対角化後の小さな CI 係数を持つ電子配置の消去を繰り返すことによって、大きな active space から重要な電子配置を選択することができる。また、CI 法であるので、複数の状態を同時に計算することも可能である。しかしながら、MCCI 法では、波動関数と相互作用のある電子配置の中から、ランダムに新しい電子配置を選択しているため、サンプリングに改善の余地があると考えられる。今回、配置空間のモンテカルロ法(PMC-SD 法[2], FCIQMC 法[3])のアルゴリズムを使用し、Davidson 法の修正ベクトルをサンプリングすることによって、MCCI 法における電子配置の選択の効率を向上させ、少ない計算労力で多数の励起状態や擬縮退状態を計算することを考えた。

【理論】 MCCI 法のアルゴリズムを図1に示す。

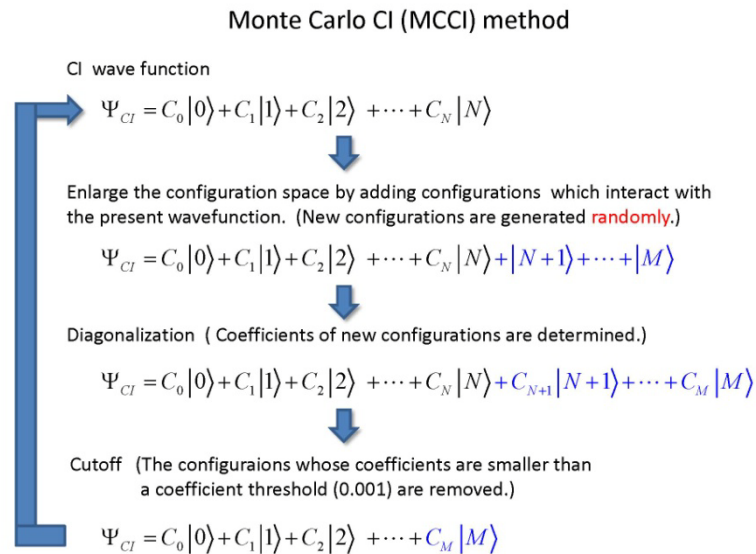


図1. MCCI 法のアルゴリズム

今回提案する理論では、図1の新しい配置をランダムに生成するステップを、Davidson 法における修正ベクトルのサンプリングに置きかえる。K 番目の状態のベクトルと固有値を C_K, E_K とすると、その状態の修正ベクトルは、次の(1)式のように書かれる。

$$\delta_K = (\mathbf{H}_{II} - E_K)^{-1} (\hat{\mathbf{H}} - E_K) \mathbf{C}_K \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{H}_{II} は、ハミルトニアン行列の対角項である。CI 波動関数 (\mathbf{C}_K) をウォーカーで表し、(1)式を満たすようにサンプリングを行うことによって、新しい電子配置を生成する。この方法を Monte Carlo Correction CI (MCCCI \rightarrow MC3I)法と名付けた。

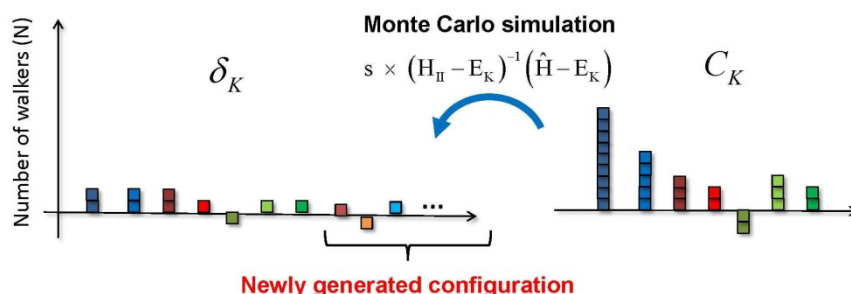


図 2. MC3I 法における新しい電子配置のサンプリング

複数の状態を求めるときは、全ての状態についてシミュレーションを行い、生成された電子配置の和集合を新しい電子配置とする。パラメーターとしては、波動関数の係数をサンプリングするウォーカーの個数と、新しく生成される電子配置の数を制御する Shift parameter(図 2 の s)の 2 種類を使用した。プログラム開発は、量子化学プログラムパッケージ SMASH を基に行い、最も計算時間のかかる σ ベクトル生成等のステップは、OpenMP を使用して並列化を行った。

【計算結果と考察】 今回開発した MC3I 法と MCCCI 法を C_2 分子(1.2Å, cc-pVTZ, 1s core frozen) に応用した。図 3 に、 A_g 対称の 5 つの状態のエネルギーの収束を示す。

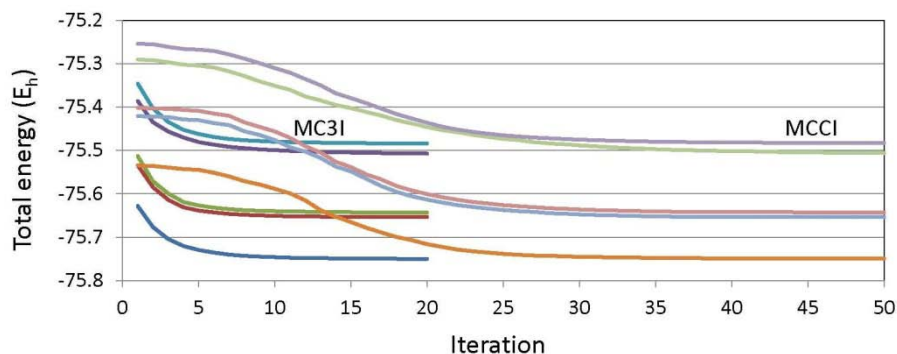


図 3. MC3I 法と MCCCI 法のエネルギーの収束の比較

MCCCI 法での緩やかなエネルギーの収束が、MC3I 法では全ての状態において、速められていることが解る。また、5 つの状態の最終的なエネルギーの差は、最大で $1\text{m}E_h$ (4 つの状態で MC3I 法の方が低い)にも関わらず、電子配置の数は、MCCCI 法が 167,634 に対して、MC3I 法では 68,424 と大きく削減されている。当日は、詳しいアルゴリズムの説明や他の系への応用の結果、摂動論によるエネルギーの補正についても発表する予定である。

- [1] J. C. Greer, J. Chem. Phys. **103**, 1821 (1995).
- [2] Y. Ohtsuka and S. Nagase, Chem. Phys. Lett. **463**, 431 (2008).
- [3] G. H. Booth, A. J. W. Thom, and A. Alavi, J. Chem. Phys. **131**, 054106 (2009).