

## 相対論的量子モンテカルロ法の拡張

岐阜大学  
○中塚 温

### An extension of the relativistic quantum Monte Carlo method

○Yutaka Nakatsuka  
*Faculty of Regional Studies, Gifu University, Japan*

**【Abstract】** Relativistic extensions of the quantum Monte Carlo (QMC) methods have been examined in the IORA formulation. It is a further extension to the ZORA-QMC method. The IORA formulation is the approximation to the Foldy-Wouthuysen transformed Dirac equation, and its basic equation is given in two different equations; one is an equation with a unit metric, and the other is one with non-unit metric. In this study, IORA energy evaluation scheme in the QMC framework has been tested for both basic equations.

**【序】** 近年の並列計算機の隆盛に伴い、実在分子計算理論・プログラムにおいても超並列化への対応、更には超並列計算機を前提とした方法開発が重要となっている。量子モンテカルロ法は、 $N$  電子系の問題を  $3N$  次元空間のランダムウォークを用いて扱う手法であり、その統計的性質から超並列計算に適した手法である。代表的な分子科学における量子モンテカルロ (Quantum Monte Carlo: QMC) 法[1]は、期待値の評価にマルコフ連鎖モンテカルロ法を利用する変分モンテカルロ (Variational Monte Carlo: VMC) 法と、仮想粒子の密度分布時間発展によって波動関数の虚時間発展をシミュレートし、Hamiltonian の最低固有値を得る拡散モンテカルロ (Diffusion Monte Carlo: DMC) 法があり、非相対論 Schrödinger 方程式に基づいて定式化されてきた。発表者は、これまで近似二成分相対論法である Zeroth-Order Regular Approximation(ZORA)法に基づいた VMC 法[2]、DMC 法[3]の定式化を行い、相対論的拡張を行ってきた。量子モンテカルロ法においての高コスト箇所は、主に  $3N$  次元空間の各点における波動関数値の計算であり、Hamiltonian の違いによる局所エネルギー及び近似 Green 関数の変化は計算コストを大きく変えない。そのため、既存の理論・プログラムの枠組みをそのまま利用しながら、相対論効果を取り入れることが可能である。一方で ZORA 法は、最も基本的な相対論的 Hamiltonian である四成分 Dirac 方程式に対する粗い近似であり、より高精度に相対論効果を取り込む手法へ発展させる必要がある。分子軌道法分野において ZORA 法の高精度拡張としては、Infinite-Order RA(IORA)法[4]、First-Order RA(FORA)法、scaled-ZORA 法などが提案されており、また RA 系列以外の近似相対論手法も開発されている。今回は、RA 系列の発展として、IORA 法に基づく拡張可能性の検討を行った。

**【理論】** 外部ポテンシャル  $V$  中の一電子の ZORA Hamiltonian は、以下のようになる。

$$H^{\text{ZORA}} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \xrightarrow{\text{spin-free}} \mathbf{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \mathbf{p} + V$$

これは、Foldy-Wouthuysen 変換された Dirac Hamiltonian である  $H^{\text{EFW}}$  の近似となる。

$$H^{\text{EFW}} = UH^{\text{D}}U^{-1}$$

$$H^D = \begin{pmatrix} V & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & V - 2mc^2 \end{pmatrix}, \quad U = \frac{1}{\sqrt{1 + X^\dagger X}} \begin{pmatrix} 1 & X^\dagger \\ -X & 1 \end{pmatrix}$$

$H^{\text{EFW}}$  から  $H^{\text{ZORA}}$  への変換は、

$$1. \quad X = \frac{c}{2mc^2 - V + E} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \rightarrow X_0 = \frac{c}{2mc^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$$

$$2. \quad \frac{1}{\sqrt{1 + X^\dagger X}} \rightarrow 1$$

という二つの近似に対応する。IORA 法は、この二番目の近似を取り除くもので、ZORA Hamiltonian を変換した IORA Hamiltonian を用いた標準的な形式

$$H^{\text{IORA}} \Psi^{\text{IORA}} = E^{\text{IORA}} \Psi^{\text{IORA}} \quad \dots(1)$$

$$H^{\text{IORA}} = \frac{1}{\sqrt{1 + X_0^\dagger X_0}} H^{\text{ZORA}} \frac{1}{\sqrt{1 + X_0^\dagger X_0}}$$

もしくは  $\Psi^{\text{IORA}} = \sqrt{1 + X_0^\dagger X_0} \Phi^{\text{IORA}}$  となる波動関数  $\Phi^{\text{IORA}}$  を用いて

$$H^{\text{ZORA}} \Phi^{\text{IORA}} = E^{\text{IORA}} (1 + X_0^\dagger X_0) \Phi^{\text{IORA}} \quad \dots(2)$$

として定式化される。式(1)は単位計量と変換された Hamiltonian に基づく表式であり、式(2)は非単位計量と ZORA Hamiltonian に基づく表式ととらえられる。相対論的 VMC 法を IORA 法に拡張するには、任意の試行関数  $\Psi_T$  に対する IORA エネルギー期待値を計算し、波動関数を最適化する方法が必要となる。その際、試行関数を  $\Psi^{\text{IORA}}$  と  $\Phi^{\text{IORA}}$  のどちらと見なして計算するかにより、大きく分けて 2 通りのやり方が考えられる。式(1)に基づく方法では、IORA Hamiltonian に含まれる平方根中の運動量演算子の取扱いが問題であり、何らかの近似的な取扱いが必要になる。式(2)に基づく方法では、計量の取り込み方として、Hamiltonian 期待値と計量の期待値の比として IORA エネルギー期待値を得る方法と、局所エネルギー表式に計量を組み込む方法が考えられる。また、平均場近似によって近似一電子問題となった Hartree-Fock 法及び post-Hartree-Fock 法とは異なり、QMC 法は全電子波動関数をあらわに扱う手法であるため、多電子の場合の取扱いを考える必要がある。これらの IORA-QMC 拡張とそのプログラム実装について検討を行った。各手法の詳細及び結果については、当日発表する。

## 【参考文献】

- 
- [1] W. M. C. Foulkes *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 33 (2001).
  - [2] Y. Nakatsuka *et al.*, *J. Chem. Phys.* **132**, 054102 (2010).
  - [3] Y. Nakatsuka and T. Nakajima, *J. Chem. Phys.* **137**, 154103 (2012).
  - [4] K. G. Dyall and E. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **111**, 1366 (1999).