

基底量子モンテカルロ法の行列解法を用いた電子状態計算

¹江戸川大・情報文化, ²計算科学振興財団 (FOCUS)

○八木徹¹, 長嶋雲兵²

Electronic Structure Calculation using Matrix Solution of Basis Quantum Monte Carlo Method

○Toru YAGI¹, Umpei NAGASHIMA²

¹ Department of ICT and Global Culture, Edogawa University, Japan

² Foundation for Computational Science, Japan

【Abstract】 We solved the equation of Basis Quantum Monte Carlo Method by repeating the matrix multiplication. Calculations were made for three 1-electron systems of hydrogen atom, helium ion, and hydrogen molecular ion. In any cases, energy was obtained with higher accuracy. For the hydrogen molecular ion, the potential curve was calculated by changing the internuclear distance.

【序】 基底量子モンテカルロ (Basis Quantum Monte Carlo, BQMC) 法は, 量子モンテカルロ法の一手法であり, ガイド関数を用いずに系の反対称性の記述ができるという特徴を持つ[1-5]. 我々はこの BQMC 法について, 通常モンテカルロ計算による解法を用いずに, 行列積の繰り返し計算を行い, 系の基底状態を求める方法を検討している. 本研究では水素原子とヘリウムイオン, 水素分子イオンに対する計算を行った.

【方法 (実験・理論)】 BQMC 法の繰り返し計算は, 次式で実施される.

$$\mathbf{ULd}^{(n)} = c^{(n+1)}\mathbf{d}^{(n+1)} \quad (1)$$

ここで, \mathbf{d} はベクトルで, 系の状態を表す波動関数であり, (n) は行列 \mathbf{UL} を n 回作用させたことを示す. \mathbf{U} は Quantum Heat Matrix と呼ばれ, 粒子の遷移確率に相当する. また \mathbf{L} は branch に対応する対角行列である.

1 粒子 3 次元の場合, \mathbf{U} と \mathbf{L} の要素は次式で表される.

$$U_{ijk,lmn} = \frac{b^3}{(2\pi\epsilon)^{3/2}} e^{-(x_i-x_l)^2/2\epsilon} e^{-(y_j-y_m)^2/2\epsilon} e^{-(z_k-z_n)^2/2\epsilon} \quad (2)$$

$$L_{ijk} = e^{-\epsilon V(x_i, y_j, z_k)} \quad (3)$$

(x_i, y_j, z_k) は格子点の座標, b はメッシュ間隔であり, $\epsilon = 3b^2$ としている. $V(x_i, y_j, z_k)$ はポテンシャルである. 本研究では, この BQMC 法に対して通常モンテカルロ計算を行わず, (1)式の行列積の計算を直接繰り返し実施することで系の基底状態を求めた.

具体的な対象として, 水素原子, ヘリウムイオン, 水素分子イオンに対する計算を行った. また, 原子核上の核-電子間クーロンポテンシャルには次式を用いた.

$$V(r=0) = -\frac{1}{r_0 b} \quad (4)$$

r_0 は核種や格子間隔に依存するパラメータである.

【結果・考察】

○水素原子, ヘリウムイオン計算結果

格子間隔を 0.1 (a.u.) として(4)式の r_0 の最適化を行い, エネルギーを求めた結果を Table 1 に示す. 適切な r_0 を選ぶことで, 系のエネルギーを高い精度で求めることがで

きた。

Table 1. Energy (hartree) of Hydrogen and Helium Ion

	r0	Energy (this work)	exact
H	0.46945	-0.49999993	-0.5
He ⁺	0.49364	-1.99999958	-2.0

○水素分子イオン (H₂⁺)

水素分子イオンの計算結果を Fig. 1 と 2 に示す. 格子間隔は 0.1 (a.u.)とし, r₀は水素原子計算で用いたものと同じとした. Fig. 1 は, 各原子間距離における電子エネルギーをプロットしたものである. 原子間距離 0.0 はヘリウムイオンに対する計算結果である. 原子間距離が短くなるにつれ, エネルギーは単調に減少し, ヘリウムイオンの値-2.0 に近づいている. Fig. 2 は, 原子間のクーロン反発を含めた系の全エネルギーを示している. 原子間距離 2.0 (a.u.)で極小となり, この時のエネルギーは -0.601886 (hartree)である.

原子間距離が 2.0 (a.u.)と 10.0 (a.u.)の場合の波動関数を Fig. 3 と 4 に示す. Fig. 3 では原子間に結合が形成されている様子がわかり, Fig. 4 では独立した水素原子の 1s 軌道に近い形が得られている.

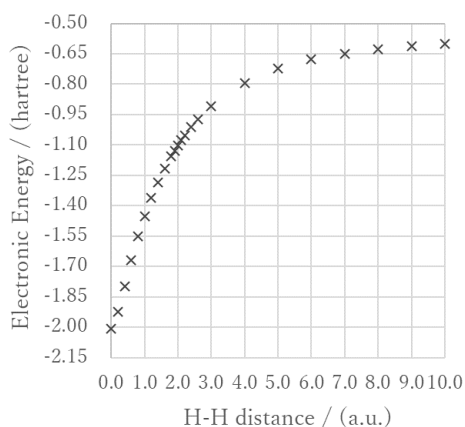


Fig. 1. Electronic energy of the Hydrogen Molecular Ion as a function of the internuclear distance.

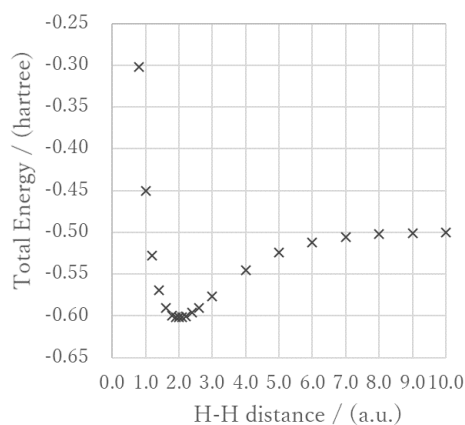


Fig. 2. Total energy of the Hydrogen Molecular Ion as a function of the internuclear distance.

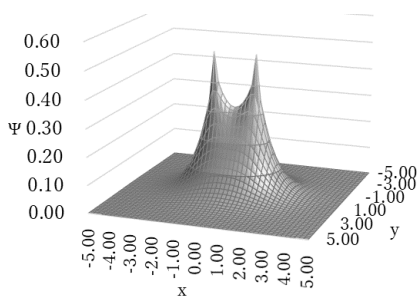


Fig. 4. Plot of the wave function, Ψ.
The internuclear distance is 2.0 a.u.

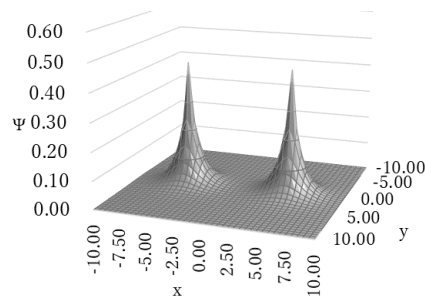


Fig. 3. Plot of the wave function, Ψ.
The internuclear distance is 10.0 a.u.

【参考文献】

- [1] Öksüz I., *Arab. J. Sci. Eng.*, Vol. 9, No. 2, pp. 145-152 (1984).
- [2] Öksüz I., *Arab. J. Sci. Eng.*, Vol. 9, No. 3, pp. 239-249 (1984).
- [3] Öksüz I., *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, No. 11, pp. 5005-5012 (1984).
- [4] Toru YAGI, Umpei NAGASHIMA, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 8, No. 3, pp. 119-126 (2009).
- [5] Toru YAGI, Umpei NAGASHIMA, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 11, No. 4, pp. 119-126 (2012).