

# 虚時間発展による水素原子の電子状態計算

八木 徹<sup>1) 2)</sup> 長嶋 雲兵<sup>3)</sup>

## 要 旨

Schrödinger 方程式の虚時間発展に対する行列積解法についての検討を行なった。理論的な基礎とした基底量子モンテカルロ (Basis Quantum Monte Carlo, BQMC) 法では、粒子の拡散を表す遷移確率と生成消滅に対応する分岐項の行列が具体的な形で与えられている。この BQMC 法に対して、モンテカルロ計算を行わず、行列の積を繰り返すという方法を用い、水素原子の基底状態エネルギーと波動関数を求めた。計算に用いるクーロン項のパラメータを最適化することで、高い精度でエネルギーを求めることができた。また、本手法で求めた波動関数を解析解と比較し、良い結果が得られることを確認した。特に、原子核上で尖点を持つ構造が得られた。

キーワード：Schrödinger 方程式, 虚時間発展, 電子状態計算, 水素原子, 波動関数

## 1. はじめに

電子状態を高い精度で求めるための手法の一つに、拡散量子モンテカルロ (DMC) 法がある。これは、Schrödinger 方程式の虚時間発展を、モンテカルロ法を用いて解くもので、様々な改良や具体的な計算が行われている [1-4]。

DMC法と同様に、虚時間発展をモンテカルロ法で解く手法として Öksüz により提唱された Basis Quantum Monte Carlo (BQMC) 法がある [5-7]。これは、形式的には位置の固有関数を基底関数とし、虚時間発展の演算子の行列表現を求めるという手法である。その特徴として、節固定近似を用いずに電子状態が求められるという点が挙げられる。

著者らは、この BQMC 法の計算精度向上に取り組んできた [8, 9]。BQMC 法では、その名称の通りモンテカルロ法を用いた計算を行う。しかし、虚時間発展演算子に対応する行列が直接的に得られていることから、この行列の積を繰り返すことでも電子状態を求めることが可能である。そこで、このような行列の積を用いた新しい手法についての基礎計算も行っている [10]。

本研究では、Schrödinger 方程式の虚時間発展を、行列積の繰り返しで解く手法を用いて、水素原子に対する計算を行った。得られたエネルギーと波動関数を解析解と比較し、その精度を検証した。

## 2. 手法

BQMC 法の詳細は文献 [5-7] に記されている。位置固有関数を用いた一般的な定式化については文献 [5]、具体的に計算を行うための格子分割と Gauss 型の基底関数導入は文献 [6, 7] が詳しい。ここでは 1 電子系を記述する BQMC 方程式を整理して簡潔に記載する。

### 2-1 虚時間発展

任意の状態  $\Psi(\mathbf{r})$  に、虚時間発展の演算子  $e^{-(\mathcal{H}-E_0)\tau}$  を作用させると次式が得られる。

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-(\mathcal{H}-E_0)\tau} \Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで  $\mathcal{H}$  は系のハミルトニアンで、 $\mathbf{r}$  は粒子の座標、 $\Psi_0(\mathbf{r})$  と  $E_0$  は対応する基底状態の波動関数とエネルギー固有値である。また、 $\tau$  は  $\tau = it$  の虚時間を表している。

$\delta\tau$  を十分小さな時間変化とし、 $e^{-\mathcal{H}\delta\tau}$  を繰り返し作用させると、

$$e^{-\mathcal{H}\delta\tau} \Psi^n(\mathbf{r}) = c_{n+1} \Psi^{n+1}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

が得られる。ここで  $\Psi^n(\mathbf{r})$  は、 $e^{-\mathcal{H}\delta\tau}$  を  $n$  回作用させた波動関数で、以下を満たす。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Psi^n(\mathbf{r}) = \Psi^\infty(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = e^{-E_0\delta\tau} \quad (4)$$

このように、微小時間  $\delta\tau$  の虚時間発展を繰り返すことで、基底状態の波動関数と固有エネルギーが得られる。

ハミルトニアンは運動エネルギー  $\mathcal{T}$  とポテンシャル  $\mathcal{V}$  を用いて、

2021年1月31日受付 2021年2月12日受理

1) 江戸川大学メディアコミュニケーション学部情報文化学科

2) 江戸川大学情報教育研究所

3) 横浜市立大学大学院ナノバイオサイエンス学研究所

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} \quad (5)$$

と表される。この時、以下の展開がよく用いられる。

$$e^{-\mathcal{H}\delta\tau} \approx e^{-\mathcal{T}\delta\tau} e^{-\mathcal{V}\delta\tau} \quad (6)$$

$$e^{-\mathcal{H}\delta\tau} \approx e^{-\frac{\mathcal{V}}{2}\delta\tau} e^{-\mathcal{T}\delta\tau} e^{-\frac{\mathcal{V}}{2}\delta\tau} \quad (7)$$

前者は $\delta\tau$ についての1次近似を与え、後者は2次の近似となる。これらより(2)式は、それぞれ

$$e^{-\mathcal{T}\delta\tau} e^{-\mathcal{V}\delta\tau} \Psi^n(\mathbf{r}) = c_{n+1} \Psi^{n+1}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$e^{-\frac{\mathcal{V}}{2}\delta\tau} e^{-\mathcal{T}\delta\tau} e^{-\frac{\mathcal{V}}{2}\delta\tau} \Psi^n(\mathbf{r}) = C_{n+1} \Psi^{n+1}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

となる。

Öksüzは、(9)式に対して、以下の置き換えをすることで、

$$\Phi^n(\mathbf{r}) = e^{\frac{\mathcal{V}}{2}\delta\tau} \Psi^n(\mathbf{r}) \quad (10)$$

次式を得ている。

$$e^{-\mathcal{T}\delta\tau} e^{-\mathcal{V}\delta\tau} \Phi^n(\mathbf{r}) = C_{n+1} \Phi^{n+1}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

これは形式的には(8)式と同じものとなっている。系の状態を(10)式で記述することにより、繰り返しの作用を(6)式と同じにしたままで、 $\delta\tau$ について2次の精度を持つ計算が実施できる。

## 2.2 基底関数の導入

空間を間隔 $b$ の格子に分割し、各格子点に以下のガウス関数を置く。

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2}{2b^2}} \quad (12)$$

ここで、添え字は $i$ 番目の格子点を示す。波動関数は、この基底関数の線形結合で求める。1粒子系の場合、波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (13)$$

となる。

この波動関数を用いて(11)式の虚時間発展演算子の行列表現の形式を求めると、次式が得られる。

$$\mathbf{U}\mathbf{L}\mathbf{d}_n = c_{n+1}\mathbf{d}_{n+1} \quad (14)$$

ここで $\mathbf{U}$ は次式で与えられる。

$$U_{kl} = \left( \frac{b}{\sqrt{2\pi\delta\tau}} \right)^3 e^{-\frac{(\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_k)^2}{2\delta\tau}} \quad (15)$$

これは粒子が $\mathbf{r}_k$ から $\mathbf{r}_l$ に拡散する遷移確率を表している。

$\mathbf{L}$ は、配置の生成・消滅を表す分岐項で、次式で与えられる対角行列である。

$$L_{kl} = e^{-V(\mathbf{r}_k)\delta\tau} \delta_{kl} \quad (16)$$

$\mathbf{d}$ は波動関数に対応し、格子点上の状態の分布として求める。 $\mathbf{L}$ と収束後の分布 $\mathbf{d}^\infty$ を用い、基底状態のエネルギー固有値を次式で求めることができる。

$$E_0 = -\frac{1}{\delta\tau} \ln \left( \frac{\sum_k L_k d_k^\infty}{\sum_k d_k^\infty} \right) \quad (17)$$

BQMC法では、(14)式から(17)式を用いてモンテカルロ計算を実施する。しかし、遷移確率をあらわす $\mathbf{U}$ と分岐項 $\mathbf{L}$ の行列が、あらわな形で与えられているため、この行列の積を直接実施することで状態の遷移を計算することもできる。

そこで本研究では、任意の初期分布 $\mathbf{d}$ に対して、行列 $\mathbf{U}$ と $\mathbf{L}$ を繰り返しかけることにより、基底状態の電子状態を求めた。

## 2.3 ポテンシャル

今回計算対象とした系は水素原子である。このため、ポテンシャルは原子核と電子間のクーロン項であり、原子単位系を用いて次式で与えられる。

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r} \quad (18)$$

ここで $r$ は原子核と電子の距離である。

実際には空間を格子分割するため、各格子点でポテンシャルを計算することとなる。原子核上では $r=0$ であり、ポテンシャルは発散してしまう。このため、平均的な値を想定したパラメータ $r_0$ を用いる。原子核上でのポテンシャルを次式で計算する。

$$V(0) = -\frac{1}{r_0} \quad (19)$$

このパラメータ $r_0$ は適切な結果を再現するように定める必要がある。その最適化も実施した。

## 2.4 計算内容

本研究では、水素原子に対する計算を行った。一辺の長さが $\mathbf{X}$ の立方体の中心に、電荷+1の原子核を置いて(14)式の繰り返し演算を実施した。

はじめに、ポテンシャルのパラメータ $r_0$ の値を定めるための最適化を行った。次に、計算に用いる空間の適切なサイズを評価するため、立方体の大きさ(一辺の長さ $\mathbf{X}$  a.u.)を変化させて計算を行った。さらに、計算で求まる分布 $\mathbf{d}$ から(10)式を用いて波動関数の分布を求めた。得られたエネルギー固有値と波動関数の分布を解析的な解と比較し、本手法の精度を検証した。

### 3. 結 果

#### 3-1 パラメータの最適化とエネルギー計算

Table 1にエネルギーの計算結果を示す。この表では、ポテンシャルパラメータ  $r_0$  の値を変化させて計算を実施した結果をまとめている。系のサイズは  $X = 60.0$  a.u. としている。また、解析解 ( $-0.5$  hartree) とのずれを誤差  $\Delta$  として記載している。

エネルギーの値は、 $r_0$  に対してほぼ線型に変化する結果となった。表中で誤差が最小となる  $r_0$  の値は  $r_0 = 0.439734$  であった。この時の基底状態エネルギーは  $-0.499999922$  hartree であり、8桁の精度で解析解と一致している。

水素原子に対するDMC法の計算では、I. Koszinらは、エネルギーの平均値と標準偏差として  $\langle E_0 \rangle = -0.505$  hartree,  $\delta E_0 = 0.040$  という結果を得ている[4]。統計的な手法であるモンテカルロ法により平均値として求めたエネルギーよりも、行列積を用いた本手法は誤差の小さい結果を得ることができる。

Figure 1に計算中のエネルギーの推移を示す。横軸は計算のステップで、(14)式の行列の演算を繰り返した回数に対応する。この計算の初期状態としては、いたるところ定数で様に分布する状態を用いている。1000回程度でエネルギーが基底状態の値に収束する様子が見られる。8桁の精度で変化が見られなくなるに

Table 1. パラメータ  $r_0$  とエネルギー固有値

| $r_0$    | Energy(hartree) | 誤差 $\Delta$   |
|----------|-----------------|---------------|
| 0.420000 | -0.5004536265   | -0.0004536265 |
| 0.430000 | -0.5002164312   | -0.0002164312 |
| 0.438000 | -0.5000375638   | -0.0000375638 |
| 0.439000 | -0.5000158456   | -0.0000158456 |
| 0.439600 | -0.5000028809   | -0.0000028809 |
| 0.439700 | -0.5000007250   | -0.0000007250 |
| 0.439720 | -0.5000002939   | -0.0000002939 |
| 0.439730 | -0.5000000784   | -0.0000000784 |
| 0.439733 | -0.5000000138   | -0.0000000138 |
| 0.439734 | -0.4999999922   | 0.0000000078  |
| 0.439740 | -0.4999998630   | 0.0000001370  |
| 0.439750 | -0.4999996475   | 0.0000003525  |
| 0.439800 | -0.4999985704   | 0.0000014296  |
| 0.439850 | -0.4999974936   | 0.0000025064  |
| 0.439900 | -0.4999964171   | 0.0000035829  |
| 0.440000 | -0.4999942653   | 0.0000057347  |
| 0.441000 | -0.4999728215   | 0.0000271785  |
| 0.450000 | -0.4997857697   | 0.0002142303  |
| 0.460000 | -0.4995897424   | 0.0004102576  |

は2000回程度の繰り返し計算を要した。収束後は繰り返し計算を継続してもエネルギーの変化は見られず、安定した結果が得られている。

3000ステップの計算に対して、Intel Xeon Gold 6154を用い、OpenMPによる36並列計算で約32分の計算時間となった。初期配置をSlater型の分布から始めることで、収束までのステップ数を減らすことも可能である。

#### 3-2 系のサイズ依存性

Figure 2に、計算対象とする系のサイズとエネルギー誤差の関係を示す。計算対象とする系は立方体で、一辺の長さ  $X$  を  $10.0$  a.u. から  $80.0$  a.u. まで  $10.0$  a.u. 刻みで変化させた。計算に含める系のサイズが  $X = 50.0$  a.u. よりも小さいと、エネルギーの誤差が大きくなる傾向がみられた。また、 $X = 50.0$  a.u. 以上のサイズでは、ほぼ一定となり、計算誤差に対するサイズ依存性が無くなった。今回の計算では、波動関数の広がりとして十分な大きさを確保するために、一辺が  $50.0$  a.u. 以上の空間が必要であることになる。

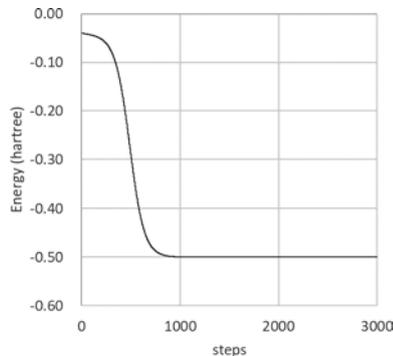


Figure 1. エネルギー推移

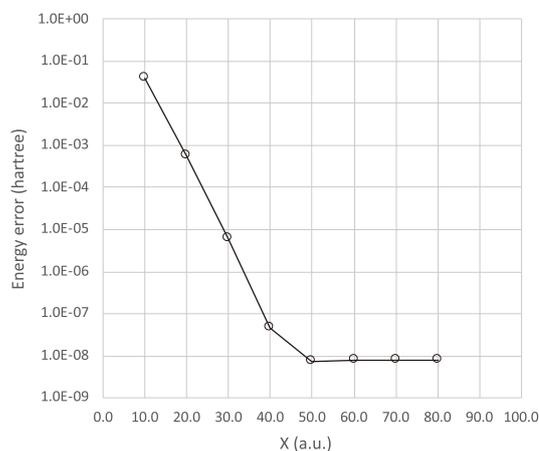


Figure 2. 系のサイズとエネルギー計算結果

### 3-3 波動関数の形状

計算で得られた分布  $\mathbf{d}$  から求めた波動関数を Figure 3 に示す。原子核を含む  $x$ - $y$  平面内での波動関数の分布をプロットしている。この結果は、ポテンシャルパラメータ  $r_0 = 0.439734$ 、立方体の一辺の長さを  $X = 60.0$  a.u. として得られたものである。

Figure 3 の (a) は、(14) 式の繰り返し計算で得られた分布  $\mathbf{d}$  を直接プロットしたものである。(10) 式の左辺の  $\Phi(\mathbf{r})$  に対応し、 $\delta\tau$  の 1 次の精度の (6) 式で虚時間発展を行い求めた波動関数に相当する量である。

Figure 3 の (b) は、計算結果の分布  $\mathbf{d}$  から (10) 式の右辺のファクター  $\exp(\nu\delta\tau/2)$  を除して求めた波動関数  $\Psi(\mathbf{r})$  をプロットしたものである。 $\delta\tau$  の 2 次の精度をもつ (9) 式での計算結果に対応するものである。

両者の分布ともに、原子核上で最も大きな値を持っている。特に Figure 3 の (b) には、原子核上に尖点が存在しており、Slater 型の関数に類似した形状を持っている。

Figure 4 に、原子核の中心から動径方向の波動関数の値をプロットした図を示す。波動関数は Figure 3 と同じ  $\Phi(\mathbf{r})$  と  $\Psi(\mathbf{r})$  の他、解析的に求めた  $\Psi_{exact}(\mathbf{r})$  について表記している。

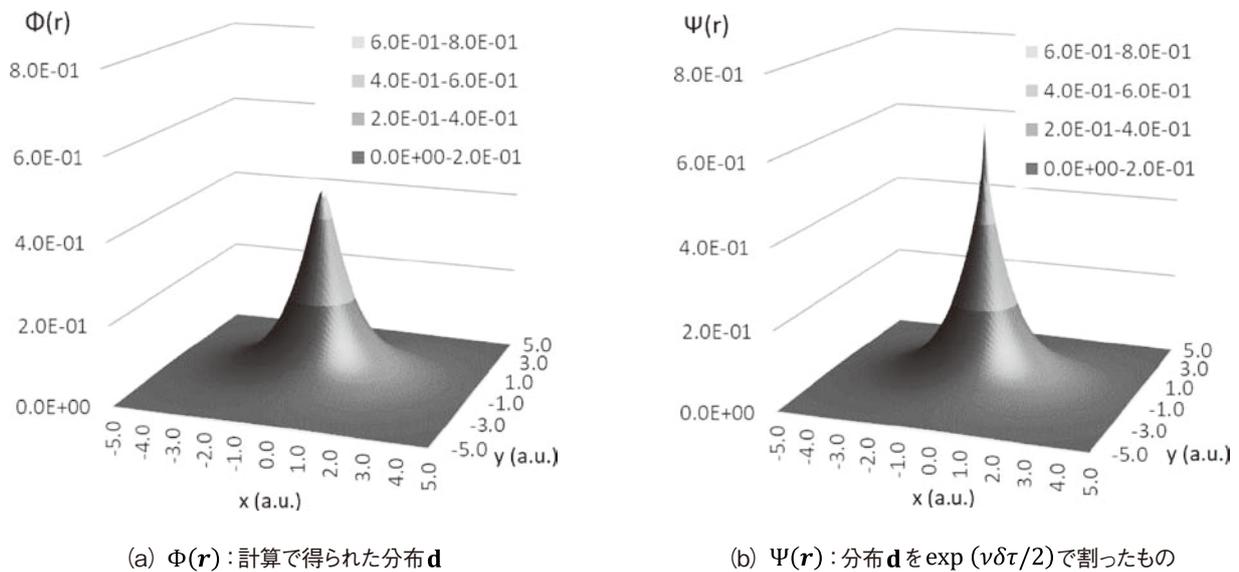


Figure 3. 波動関数

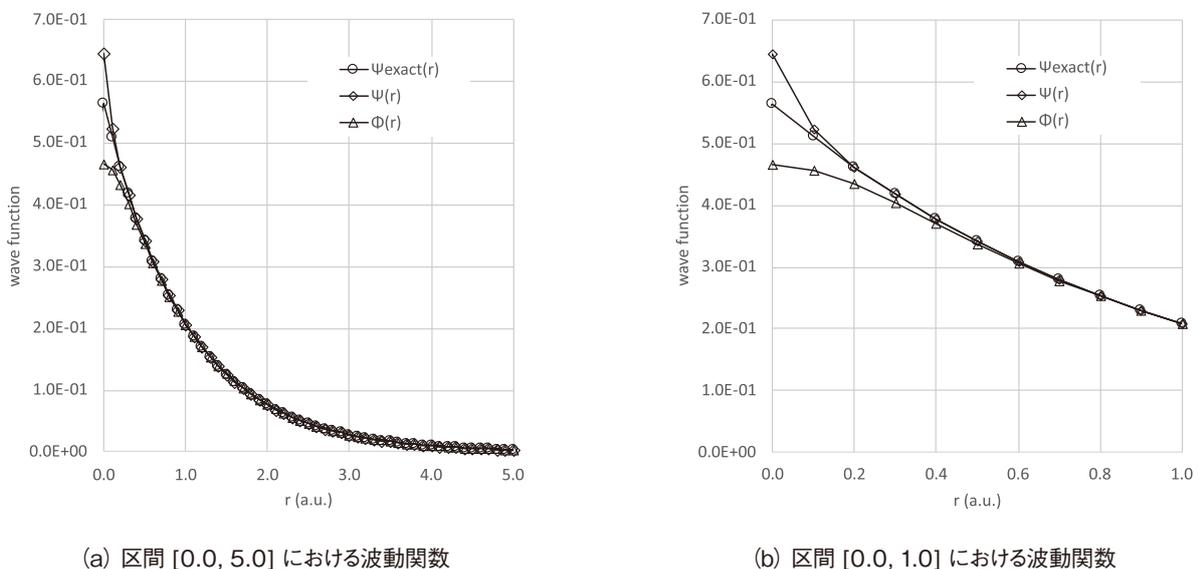


Figure 4. 波動関数の動径分布

$\Phi(\mathbf{r})$ と $\Psi(\mathbf{r})$ の両者とも、原子核近傍以外では、解析解と良い一致を示している。 $\Phi(\mathbf{r})$ は、原子核に近づくにつれ、解析解からのずれが大きくなる。また原子核上では滑らかに接続するような変化を示している。

$\Psi(\mathbf{r})$ は、 $\Phi(\mathbf{r})$ に比べ誤差が小さくなっている。特に $0.1 \leq r < 0.6$ の区間における改善が見られる。 $\delta\tau$ の展開による近似精度が1次高くなっている影響として、より精度良い波動関数が得られたものと考えられる。原子核上では、 $\Psi(\mathbf{r})$ の値は解析解に比して14%程度大きく見積もられ、誤差が大きくなっている。しかし、 $\Psi(\mathbf{r})$ は原子核上に尖点が出るという大きな特徴を持っている。 $\Psi(\mathbf{r})$ は、 $\Phi(\mathbf{r})$ を $\exp(v\delta\tau/2)$ で割ることで得られている。原子核近傍の値の改善や、原子核上の関数形状の改善はこのファクターによるものである。

本手法における唯一のパラメータ $r_0$ は、エネルギーを再現するよう最適化されている。このパラメータ $r_0$ を用いた計算で、波動関数形状が良好に再現される結果となった。また、このパラメータ $r_0$ は原子核上の1点のみを近似している。平均的なクーロン項をより適切に表現するパラメータとして、原子核の隣接点を含めて最適な値を導入するなどの改良をすることで、より良い補正が可能と考えられる。

#### 4. まとめ

BQMC法で用いられる虚時間発展の方程式を、行列の積を繰り返すことで計算する手法について検証した。水素原子に対する計算を行い、原子核上のクーロンポテンシャルを近似するパラメータを最適化することで、基底状態のエネルギーと波動関数の形状を良好に再現する結果が得られた。

また、ここで得られたポテンシャルパラメータ $r_0$ や

計算に必要な系のサイズなどの情報は、BQMC法で量子モンテカルロ計算を実施する際の指標として利用することができる。

今後は、虚時間発展の行列積を繰り返して基底状態の波動関数を求める本手法について、さらに多くの系での検証を行なっていく。

#### 謝 辞

本研究における計算は、九州大学情報基盤研究開発センター研究用計算機システムの一般利用を用いて実施した。

#### 参考文献

- [1] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4121-4127 (1976)
- [2] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, Berni J. Alder and W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys.*, **77**, 5593-5603 (1982)
- [3] C. J. Umrigar, M. P. Nightingale and K. J. Runge, *J. Chem. Phys.*, **99**, 2865-2890 (1993)
- [4] I. Kosztin, B. Faber, K. Schulten, *Am. J. Phys.*, **64**, 633-644 (1996)
- [5] I. Öksüz, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5005-5012 (1984)
- [6] I. Öksüz, *Arab. J. Sci. Eng.*, **9**, 145-152 (1984)
- [7] I. Öksüz, *Arab. J. Sci. Eng.*, **9**, 239-249 (1984)
- [8] T. Yagi, U. Nagashima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **8**, 119-126 (2009)
- [9] T. Yagi, U. Nagashima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 184-193 (2012)
- [10] T. Yagi, U. Nagashima, *Bull. Edogawa U.* **30**, 465-472 (2020)

