

基底量子モンテカルロ法の重点サンプリングに用いる ガイド関数についての考察

八木 徹^(1,2)

要 旨

基底量子モンテカルロ (Basis Quantum Monte Carlo, BQMC) 法において、重点サンプリングを行う際に用いるガイド関数についての考察を行なった。BQMC 法は反対称化された基底関数を導入することで、節固定近似を用いることなくフェルミ粒子の状態を求めることができる。このような BQMC 法の状態を必要な範囲で模倣するのに適しており、かつ重点サンプリングのガイドに利用できる関数形としてガウス型、及びスレーター型それぞれの線型結合を検討した。BQMC 法の虚時間発展を行列積計算で解いて得られた分布に対するフィッティングを行い、これらの関数が状態を模倣し、ガイド関数として利用可能であることを確認した。

キーワード：量子モンテカルロ法、電子状態計算、重点サンプリング、ガイド関数

1. はじめに

基底量子モンテカルロ (Basis Quantum Monte Carlo, BQMC) 法は、節固定近似を用いずに系の電子状態を求めることのできる量子モンテカルロ法として注目される[1-4]。一般的な拡散量子モンテカルロ (DMC) 法では、何らかのガイド関数を用いて重点サンプリングを行うが、節の構造はこのガイド関数によって与えられたものを用いるため、計算結果はその節の形状に大きく依存する[5]。一方、BQMC法は反対称化された基底関数を導入し、虚時間発展の演算子の表現形を具体的に求めることで、節の情報を与えるためのガイドなしでフェルミ粒子に対する計算を可能にしている。

Öksüzにより提唱された元々のBQMC法では、モンテカルロ計算における重点サンプリングが導入されていないため、分散が大きくなる傾向がある[4]。そこで、著者はこれまでに、BQMC法で重点サンプリングが実施できるよう定式化を行なった[6]。BQMC法では節情報を外から与える必要がないため、DMC計算で通常用いられるガイド関数は、BQMC法での重点サンプリングに必ずしも適したものとはなっていない。

本研究では、BQMC法で重点サンプリングを実施するためのガイド関数として適切な関数についての検討を行なった。その基準として、著者がこれまでに行なったBQMC法の行列積計算の結果を利用した[7, 8]。この

行列積計算では、与えられたパラメータの範囲内で、BQMC法の最適な解が得られると期待されるため、その状態を良好に再現できる関数があれば、BQMC法の重点サンプリング計算を実施する際のガイド関数として適していると考えられる。

具体的には、これまでに行なった行列積計算で得られた分布を、ガウス型やスレーター型の関数を用いて最小二乗法でフィッティングし、その結果を検証した。

2. 理 論

2.1 BQMC法について

BQMC法では、空間を格子分割して、以下の関数を導入する[1-4]。

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2}{2b^2}} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{r}_i は i 番目の格子点の座標であり、(1)式は \mathbf{r}_i に中心を持つガウス型の関数である。 b は格子間隔である。

1電子の系では(1)式を基底関数として、波動関数を展開する。

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

平行スピンを持つ2電子の系に対しては、次の反対称化された基底関数を導入する。

$$P_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2) - \varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2) \quad (3)$$

この基底関数を用いて、波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i \sim j} c_{ij} P_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4)$$

2022年1月31日受付 2022年2月18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

と表す。(4)式の和の記号 \sim は、関数の線型独立性を保つために導入する和の制限を示している。

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

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

と表す。この時、虚時間発展の演算子を以下のように展開する。

$$e^{-\mathcal{H}\delta\tau} \approx e^{-\frac{\mathcal{V}}{2}\delta\tau} e^{-\mathcal{T}\delta\tau} e^{-\frac{\mathcal{V}}{2}\delta\tau} \quad (6)$$

ここで $\delta\tau$ は十分小さな虚時間変化とする。

Öksüzは、(6)式の演算子を繰り返し作用させる際に、波動関数に対して以下の置き換えをしている[1-3]。

$$\Phi = e^{\frac{\mathcal{V}}{2}\delta\tau}\Psi \quad (7)$$

これにより、系の虚時間発展は、以下の式で表される。

$$e^{-\mathcal{T}\delta\tau} e^{-\mathcal{V}\delta\tau} \Phi^{(n)} = C_{n+1} \Phi^{(n+1)} \quad (8)$$

ここで n は、演算子を n 回作用させた状態を示している。

(8)式の虚時間発展に対して、(2)式、(4)式の基底関数展開を用いて、演算子の行列表現を求めることで、次式を得る。

$$\mathbf{U}\mathbf{L}\mathbf{d}^{(n)} = c_{n+1}\mathbf{d}^{(n+1)} \quad (9)$$

ここで、 \mathbf{U} は1電子系、及び平行スピンを持つ2電子系に対してそれぞれ次式で与えられる。

$$U_{kl} = \left(\frac{b}{\sqrt{2\pi\delta\tau}} \right)^3 e^{-\frac{(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k)^2}{2\delta\tau}} \quad (10)$$

$$U_{kl,mn} = \left(\frac{b^2}{2\pi\delta\tau} \right)^3 e^{-\frac{(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_k)^2}{2\delta\tau}} e^{-\frac{(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_l)^2}{2\delta\tau}} \times [1 - e^{-(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) / \delta\tau}] \quad (11)$$

(10)式は粒子が \mathbf{r}_k から \mathbf{r}_l に、(11)式は2つの粒子がそれぞれ $(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l)$ から $(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_n)$ に遷移する確率に相当する。

(11)式における $[1 - e^{-(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) / \delta\tau}]$ の項は、2つの粒子が同じ位置にあると0となり、このとき \mathbf{U} の値も0となる。これは同スピンを持つ電子が同じ座標を占めることがないというフェルミ粒子の性質を反映したものとなっている。

(9)式の \mathbf{L} は、配置の生成・消滅を表す分岐項であり、対角行列として1電子と2電子の系に対して、それぞれ次式で与えられる。

$$L_{kl} = e^{-V(\mathbf{r}_k)\delta\tau} \delta_{kl} \quad (12)$$

$$L_{kl,mn} = e^{-V(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l)\delta\tau} \delta_{km} \delta_{ln} \quad (13)$$

(9)式の \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。(12)式、及び(13)式の \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求めることができる。1電子系の場合は、

$$E_0 = -\frac{1}{\delta\tau} \ln \left(\frac{\sum_k L_k d_k^{(\infty)}}{\sum_k d_k^{(\infty)}} \right) \quad (14)$$

となる。(2電子系の場合は添字を k から kl に変えることとなる。)

虚時間発展を表す(9)式の演算を繰り返すことで基底状態の分布 \mathbf{d} を求めることができる。モンテカルロ計算を行う場合は、系の状態を表すウォーカーについて \mathbf{U} による拡散と、 \mathbf{L} による分岐を繰り返すこととなる。

一方で、 \mathbf{U} と \mathbf{L} の積を繰り返すことでも系の状態を求めることが可能である。著者はこれまでに1電子と2電子の系それぞれについて、この行列積の繰り返し計算を実施してきた[7, 8]。

その結果、1電子の水素原子については、基底状態のエネルギーと波動関数を高い精度で求めることができた[8]。特に、計算で得られた分布 \mathbf{d} を $\exp(\mathcal{V}\delta\tau/2)$ で割ることで得られた分布は、(7)式の右辺の波動関数に Ψ 相当し、原子核で尖点をもつ構造が得られた。

2電子系については、格子点の数が膨大なものとなるため、限定された領域で格子間隔を荒くしたモデル計算を実施し、2電子波動関数について位相の変化が記述できることを確認した[7]。さらに、計算で得られた2電子の分布に対して、以下の積分を実施して1電子分布も求めた。

$$\phi(\mathbf{r}_1) = \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (15)$$

$$\phi(\mathbf{r}_2) = \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 \quad (16)$$

その結果、平行スピンを持つ系では、 $\phi(\mathbf{r}_1)$ と $\phi(\mathbf{r}_2)$ で異なる分布が得られた。また、1電子分布のそれぞれでも位相の変化が生じる構造が求められた。

このように、これまでの研究により(9)式の演算を行うことで系の波動関数を求めることができ、節固定近似など外からの情報を与えることなしに、反対称性を記述できることが確認できている。

2.2 重点サンプリングとガイド関数

モンテカルロ法における重点サンプリングでは、何らかの既知の関数 $\Psi_G(\mathbf{R})$ をガイドとして、分布 $f(\mathbf{R})$ を

$$f(\mathbf{R}) = \Psi_G(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}) \quad (17)$$

とする。ここで、 \mathbf{R} は粒子の座標を表わし、 $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ である。これにより、モンテカルロ計算において、 $\Psi(\mathbf{R})$ ではなく、 $\Psi_G(\mathbf{R})$ で重みをつけた分布 $f(\mathbf{R})$ を生成する事になる。 $\Psi_G(\mathbf{R})$ は、正確な基底状態 $\Psi_0(\mathbf{R})$ を模倣し

ており、関数の値の大きな場所に状態を偏らせるバイアスとなる。このため、より重要な配置を多く生成し、効率の良いモンテカルロ計算を行うことができる。

一般のDMC計算においては、 $\Psi_G(\mathbf{R})$ は節固定近似の役割も担う。節固定近似では、 $\Psi_G(\mathbf{R})$ の節を超えての移動を棄却することで、異なる位相の領域を分割してモンテカルロ計算を実施する。 $\Psi_G(\mathbf{R})$ の節が基底状態と一致するときに、正確な基底状態 $\Psi_0(\mathbf{R})$ が求まることとなる。

ÖksüzによるBQMC法の計算ではいわゆる重点サンプリングが行われておらず、重要な配置を優先的に生成する重み付けがない。このため、分散が大きく、精度良い計算が困難であった。そこで著者はこれまでに、BQMC法に重点サンプリングを導入し、その効果を検証した[6]。具体的には、BQMC法の基底関数で展開した波動関数、(2)式、及び(4)式と同じ形を持つ以下の式をガイド関数とし、BQMC法で重点サンプリングを行うための定式化を行った。

$$\Psi_G(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (18)$$

$$\Psi_G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i,j} c_{ij} P_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (19)$$

前節で述べたように、BQMC法では、(11)式の反対称化された遷移行列 U を用いることで、系の節の情報を求めることができる。すなわち、節固定近似を導入せずに系の基底状態を求めることができる。そこで、BQMC法の重点サンプリングを実施する際には、 $\Psi_G(\mathbf{R})$ は、真の波動関数の形状をなるべく模倣するようになっていることが望ましいが、それ自身は節情報を持つ必要がないという特徴がある。

次に、(18)式、(19)式のガイド関数をどのように求めるかがポイントとなる。重点サンプリングを行わない通常のBQMC計算で得られる分布は、(3)式や(4)式の波動関数に対応することから、その分布を(18)式や(19)式のガイド関数としてそのまま用いることも考えられる。しかし、波動関数の展開係数 c_i や c_{ij} を求めて Ψ_G を計算するのは現実的ではない。そこで以下のような方法が考えられる。

- a) 数値的な分布をそのまま用いる
- b) 適切な関数を別途定める

a)の方法では、各点における分布の値(波動関数の値)を保存する必要がある。その数は、空間の格子点が M 個で、 N 個の電子を含む系では、 M^N 個にのぼる。また、波動関数以外にも、Quantum Forceと局所エネルギーの値が必要となり、これらを数値微分で求めることとなる。あらかじめこれらの値を計算して保存するため、多くのメモリを消費することとなる。

次にb)の方法を考える。ガイド関数として、正しい波動関数を利用できればサンプリングの効率が最も良くなるが、そうではない場合、不正確な節を持ち込まない方がよい。前述したように、BQMC法では節固定近似を目的としたガイド関数の導入は不要であることから、ガイド関数は、節面を持たず、基底状態波動関数の値の大きな場所を重点的にサンプリングするための重みとして利用できればよい。つまりBQMC法で用いるガイド関数は、いたるところで正の値を持ち、波動関数の絶対値の形状を一定程度再現するものが望ましい。以後このb)の手法について検討する。

例えば、重点サンプリングを行わない通常のBQMC計算を行い、その結果の分布を再現し、かつ計算コストの低いガイド関数を作成できるとよい。これを用いた重点サンプリング計算を実施することで、通常のBQMC計算に比べ精度の高い結果を得ることが期待される。さらに、新しい結果でガイド関数を更新し、次の重点サンプリングに利用する、というように、ガイド関数を逐次改善する方法も有効な手法となり得る。

最終的にはBQMC法で得られる正確な波動関数をガイドにできることが理想的と言える。BQMC法の繰り返しの式(9)を、行列積の繰り返して解いた場合、格子点の間隔や、原子核上のクーロン項など、設定しているパラメータの範囲内で最も正確な解を得ていると考えられる。そこでこのとき得られる分布をなるべく再現するような関数を考える。具体的には

$$\Psi_{nGauss}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n C_i \exp\left(-\frac{r^2}{B_i}\right) \quad (20)$$

$$\Psi_{nSlater}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n C_i \exp\left(-\frac{r}{B_i}\right) \quad (21)$$

という展開を用いる。

本研究では、行列積の方法で得られた分布を再現するように、(20)式や(21)式のパラメータ C_i と B_i を最小二乗法で求めた。ただし分布は動径方向のみの1次元分布に対してフィッティングしている。 Ψ_{nGauss} と $\Psi_{nSlater}$ の n は展開の数を表し、ガウス型の(20)式で $n=1 \sim 3$ 、スレーター型の(21)式で $n=1, 2$ として計算した。1電子系に対しては、行列積の結果得られた分布をそのまま用いたが、2電子系に対しては(15)式や(16)式の積分で得られた1電子分布に対してのフィッティングを実施した。また、ガイド関数は節を持たずいたるところ正の値となるようにするため、パラメータフィッティングの際には分布の絶対値を用いた。

以上より、BQMC計算の分布を模倣する関数として(20)式や(21)式が妥当なものであるか検証した。

3. 結果と考察

3.1 1電子系

1電子系については、水素原子に対する計算結果を利用する[8]。Figure 1に水素原子の波動関数を示す。これは(9)式の行列積を繰り返す手法で求めたものである。Figure 1の Φ は同手法で得られたそのままの分布であり、同図の Ψ は、(7)式にあるように、分布 Φ から $\exp(v\delta\tau/2)$ を除して得られた分布である。通常の波動関数に対応するものは Ψ の分布である。分布 Ψ は、原子核上で尖点を持つ構造であることが確認できる。

Figure 1の Φ と Ψ の分布を再現するように、最小二乗法を用いてフィッティングした結果を、それぞれTable 1とTable 2に示す。展開の項数と、表の1Gauss, 2Gaussなどの表記が対応するものとなっている。表には、展開の係数(C_n)と指数部のパラメータ(B_n)、及び

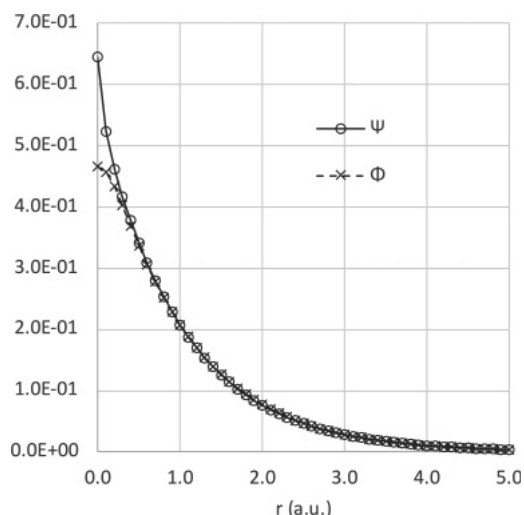


Figure 1 水素原子の波動関数
 Φ と Ψ は $\Phi = \exp(v\delta\tau/2)\Psi$ の関係にある。

Table 1 分布 Φ に対するフィッティング結果

nGauss/nSlater	C_1	B_1	C_2	B_2	C_3	B_3	R^2
1Gauss	0.467257	1.502711					0.955035
2Gauss	0.305378	2.897057	0.277984	0.122905			0.992244
3Gauss	0.205017	4.358674	0.255859	0.522067	0.182966	0.010628	0.999222
1Slater	0.594714	0.948726					0.997718
2Slater	0.562377	1.002561	0.082672	0.054960			0.999996

Table 2 分布 Ψ に対するフィッティング結果

nGauss/nSlater	C_1	B_1	C_2	B_2	C_3	B_3	R^2
1Gauss	0.408473	1.895893					0.979401
2Gauss	0.212677	4.250699	0.242657	0.488475			0.999007
3Gauss	0.220524	1.445475	0.112310	6.671950	0.130967	0.222110	0.999941
1Slater	0.508592	1.094847					0.997520
2Slater	0.559706	1.007550	-0.093904	0.153735			0.999997

フィッティング結果の決定係数(R^2)を記載している。

Table 1および2の関数をプロットした図をFigure 2から9に示す。

Figure 2はTable 1のパラメータを用いたガウス型の関数(20)式を示したものである。展開するガウス関数の数を増やすにつれて、分布 Φ の再現性が高まっている様子が見える。Table 1の決定係数 R^2 の値からも同様の傾向が見て取れる。

Figure 3はFigure 2の縦軸を対数でプロットした図である。Figure 3-b)は原子核から5.0 a.u.までの区間を拡大している。ガウス関数によるフィッティングの結果は、原子核近傍での再現性は高い。しかし、原子核から離れるにつれ急速に減衰し、分布 Φ から大きく外れていることがわかる。展開項数を増やすと形状は改善され、 $r=5.0$ a.u.程度までは再現性が高くなっている。

Figure 4および5はTable 1の1Slater, 及び2Slaterのパラメータを用いた関数(21)式を示した図である。Figure 5は縦軸を対数とし、Figure 5-b)は原子核から5.0 a.u.の範囲を拡大したものである。スレーター型の関数では、全域にわたって分布 Φ の形状をよく再現している。展開項数を2つにすると、より再現性が高まる結果となっている。 $r=30$ a.u.の直前で分布 Φ が急速に減衰しているが、これは計算する系の縁に当たる場所であり、境界の影響を受けたものと考えられる。

次にTable 2のパラメータを用いた関数のグラフをFigure 6から9に示す。Figure 6と7は、Figure 1の分布 Ψ をガウス型の関数(20)式でフィッティングした結果であり、Figure 8と9はスレーター型の関数(21)式を用いた結果である。

分布 Ψ は、原子核上で尖点をもつ構造となっている。ガウス型の関数を用いたフィッティングでは、展開項数を増やすと分布の再現性が高まり、特に3項の展開

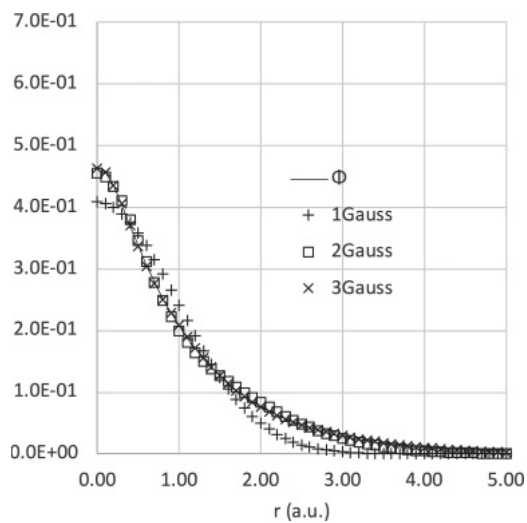


Figure 2. ガウス型関数による分布 Φ のフィッティング結果

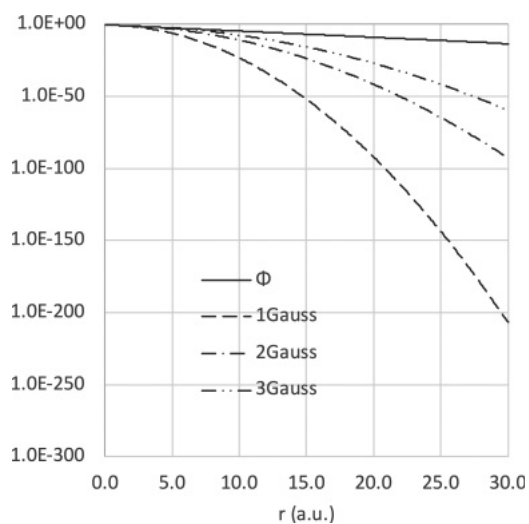


Figure 3-a) $r = 0.0 \sim 30.0$ の分布

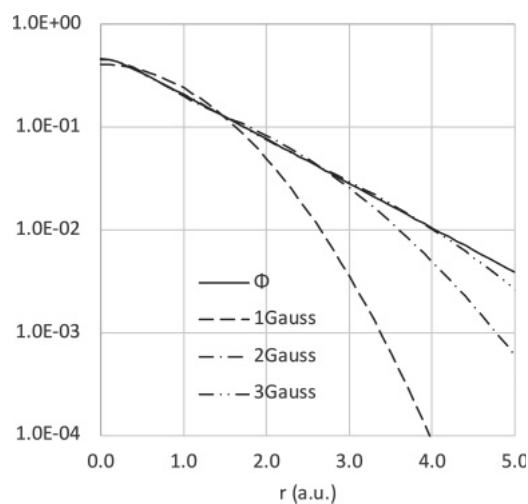


Figure 3-b) $r = 0.0 \sim 5.0$ の分布

Figure 3. ガウス型関数による分布 Φ のフィッティング結果 (対数表記)

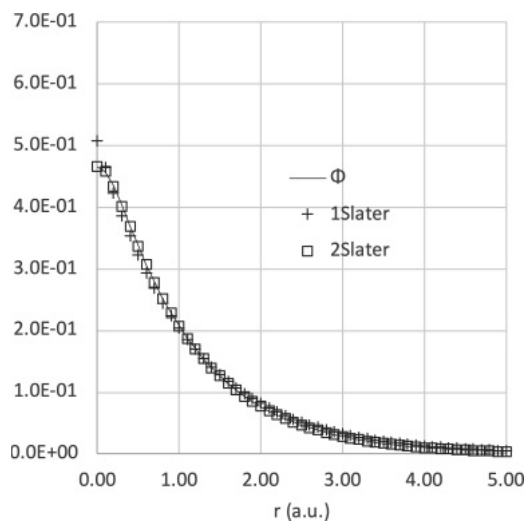
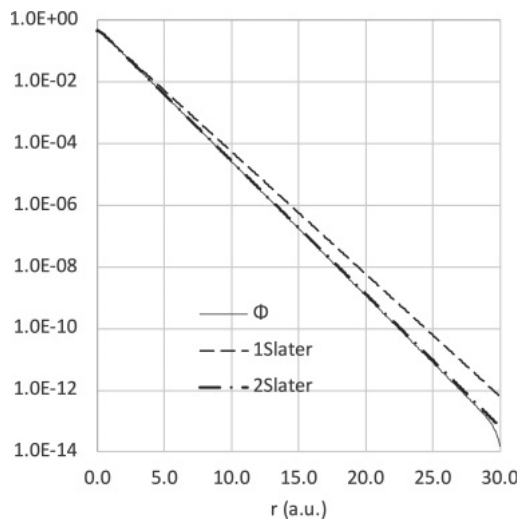
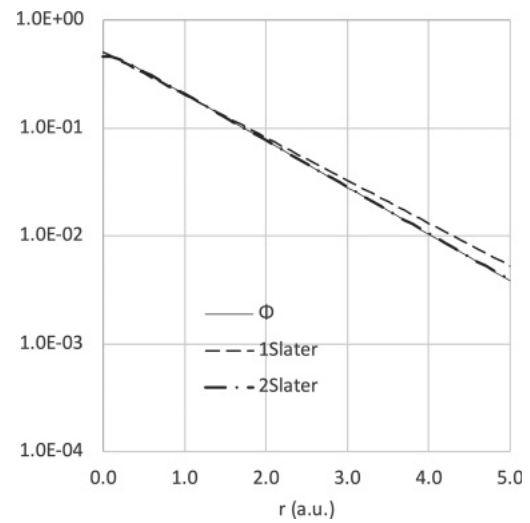
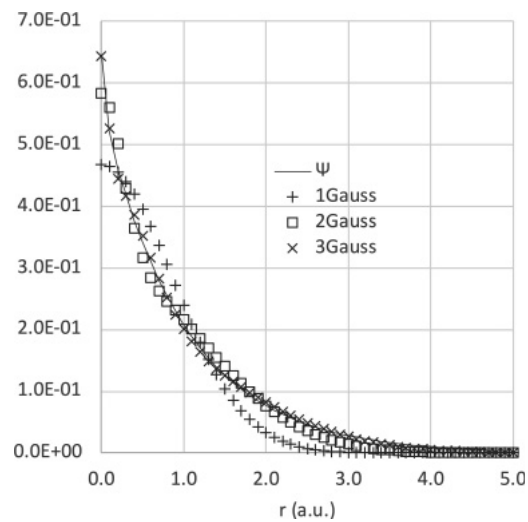
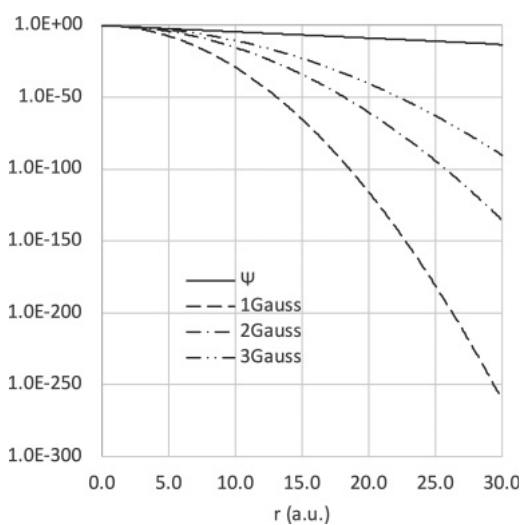
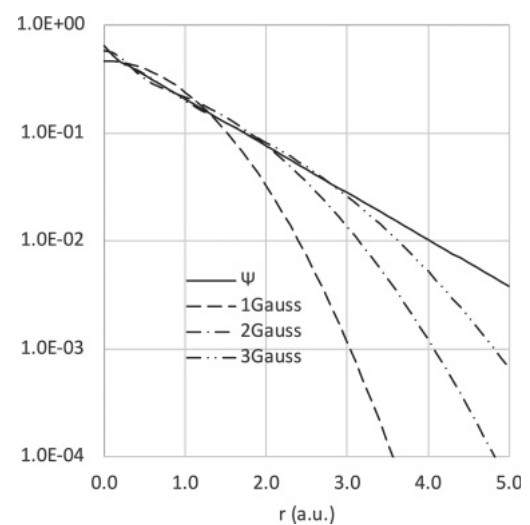


Figure 4. スレーター型関数による分布 Φ のフィッティング結果

Figure 5-a) $r = 0.0 \sim 30.0$ の分布Figure 5-b) $r = 0.0 \sim 5.0$ の分布Figure 5. スレーター型関数による分布 Φ のフィッティング結果 (対数表記)Figure 6. ガウス型関数による分布 Ψ のフィッティング結果Figure 7-a) $r = 0.0 \sim 30.0$ の分布Figure 7-b) $r = 0.0 \sim 5.0$ の分布Figure 7. ガウス型関数による分布 Ψ のフィッティング結果 (対数表記)

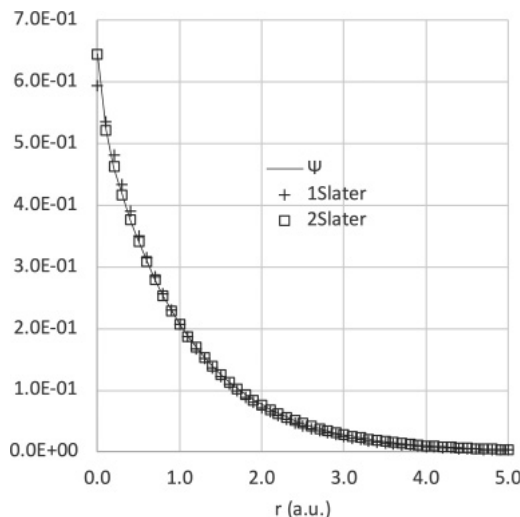


Figure 8. スレーター型関数による分布 Ψ のフィッティング結果

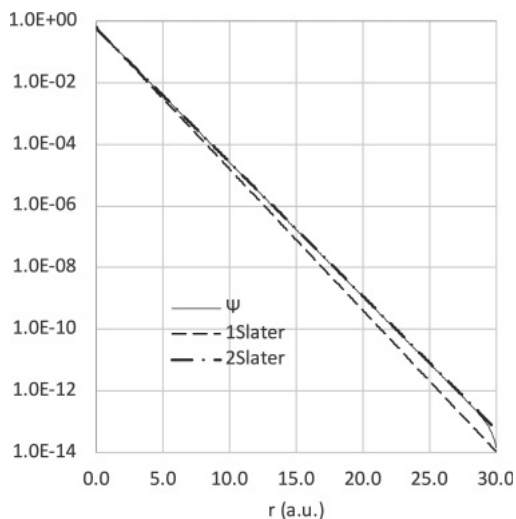


Figure 9-a) $r = 0.0 \sim 30.0$ の分布

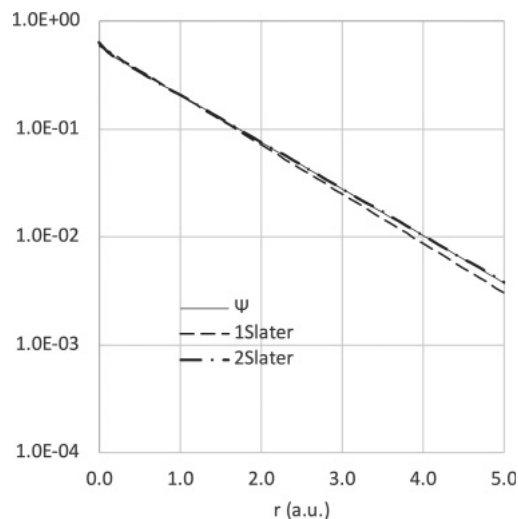


Figure 9-b) $r = 0.0 \sim 5.0$ の分布

Figure 9. スレーター型関数による分布 Ψ のフィッティング結果 (対数表記)

で原子核上の形状をよく再現している。実際にはガウス関数は尖点の形状とならないが、今回の格子間隔(0.1 a.u.)では、形状の区別が見えない状況となっている。また、分布 Φ に対するフィッティングと同様に、周辺部に向かうにつれて急速な減衰を見せ、分布から大きく外れる形状となっている。一方、スレーター型の関数を用いたフィッティングでは、原子核近傍から周辺部まで形状をよく再現している (Figure 8, 9)。

ここまで、虚時間発展の行列積を繰り返す手法で得られた分布 Φ と Ψ を再現するように関数をフィッティングしてきた。分布 Φ と Ψ には、 $\exp(v\delta\tau/2)$ の因子分の違いがあるが、いずれに対しても、フィッティングの結果は類似した傾向を持ち、特にスレーター型の関数を用いると原子核近傍から周辺部までの分布を良く再現することができた。

3.2 2電子系

2電子系については、限定された領域で荒い格子間隔のモデル計算を実施した結果を利用する[7]。この結果は、境界の影響も大きく定量的な評価はできない点に注意が必要である。

Figure 10に、平行スピンを持つ2電子系のモデル計算で得られた分布を示す。ここでは、(15)式と(16)式を用いて得られた1電子分布値をプロットしている。これらの1電子分布は完全に等方的なものとしては得られていないが、図は一つの面(y-z面)の分布を抜き出したものである。この面内での分布は等方的な構造を持ち、節面のない1s軌道的な分布と、節面を持つ2s軌道的な分布に分かれる結果となっている。分布 $|\Psi(2s)|$ は、絶対値をとっているため、節となる $r=3.5$ a.u.近傍で極

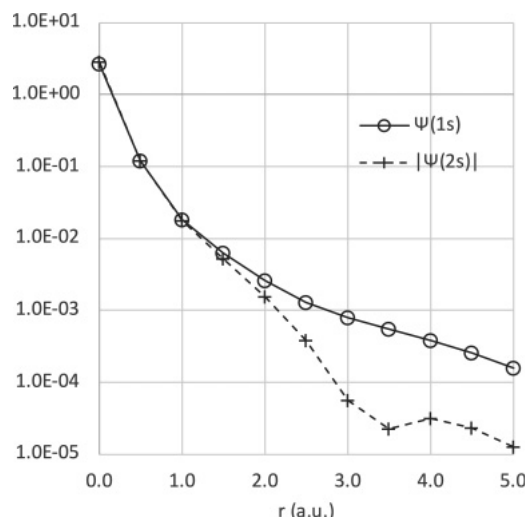


Figure 10. 2電子モデル系の波動関数
2電子分布を積分して求めた1電子分布をプロットしている。

小構造を持っている。このように、2電子系のモデル計算では節面を持つ波動関数が得られている。BQMC法は、反対称化された基底関数を用いて求めた遷移確率 U の働きで、節固定近似を用いずにフェルミ粒子の波動関数が計算できる。

Figure 10に示した1電子分布に対するフィッティングを行なった結果をTable 3及び4に示す。2-2節で検討したように、ガイド関数は正の値を持つようにするため、分布 $\Psi(2s)$ については、その絶対値に対するフィッティングを行なっている。表内の記号表記は、Table 1と2同様である。決定係数は1電子系のものより大きな値でほぼ1となっているが、これは計算する点数が少なく値の差が大きいことから周辺部の誤差が現れていないためである。

Figure 11は、Table 3のガウス型の関数の結果を示したものである。展開項数を増やすことで、中心から周辺部まで分布 $\Psi(1s)$ の形状に近づいている様子が見える。Figure 12は、同じ分布 $\Psi(1s)$ に対してスレーター型の関数を用いてフィッティングした結果である。1電子系に比べ、1つのスレーター型関数での再現性は下がっているが、項数を増やすことで形状を近づけることができています。ただし、この2電子系の分布は、領域を狭く格子間隔を荒くしたモデル計算で得られたものであるため、特に周辺部の波動関数の形状は誤差が大きいと考えられる。

Figure 13とFigure 14は、Table 4のパラメータを用いたガウス型とスレーター型の関数をそれぞれプロットしたものである。このフィッティングは、分布 $|\Psi(2s)|$ の節となる $r=3.5$ a.u.近傍の極小構造を再現するものとはなっていない。ガウス型の関数を用いた結果では、周辺部の減衰が大きくなっているが、スレーター型の関数を用いた場合は、節の前後で分布 $|\Psi(2s)|$ の中間的な構造となっているように見える。

ここまで、2電子系のモデル計算に対しては、(15)式及び(16)式の積分で求めた1電子分布 $\Psi(1s)$ と $|\Psi(2s)|$ に対する関数フィッティングを実施した。分布 $\Psi(1s)$ はよく再現されており、1粒子の場合と類似している。 $|\Psi(2s)|$ の分布では、スレーター型の関数の方が、節の前後の形状に近い値を再現する結果となった。ただし、モデル計算であるため、実際のモンテカルロ計算で利用するためには更なる検証が必要である。

Table 3. 分布 $\Psi(1s)$ に対するフィッティング結果

nGauss/nSlater	C_1	B_1	C_2	B_2	C_3	B_3	R^2
1Gauss	2.710000	0.079986					0.999943
2Gauss	0.038481	1.318436	2.671519	0.073044			1.000000
3Gauss	0.003387	6.706571	0.045395	0.918014	2.661218	0.071632	1.000000
1Slater	2.709974	0.160477					0.999968
2Slater	0.091001	0.566601	2.618999	0.144019			1.000000

Table 4. 分布 $|\Psi(2s)|$ に対するフィッティング結果

nGauss/nSlater	C_1	B_1	C_2	B_2	C_3	B_3	R^2
1Gauss	2.815377	0.079382					0.999953
2Gauss	0.044098	1.075032	2.77128	0.071935			1.000000
3Gauss	0.017647	1.623441	0.050467	0.539643	2.747263	0.069127	1.000000
1Slater	2.815354	0.159212					0.999975
2Slater	0.148129	0.442855	2.667248	0.138858			1.000000

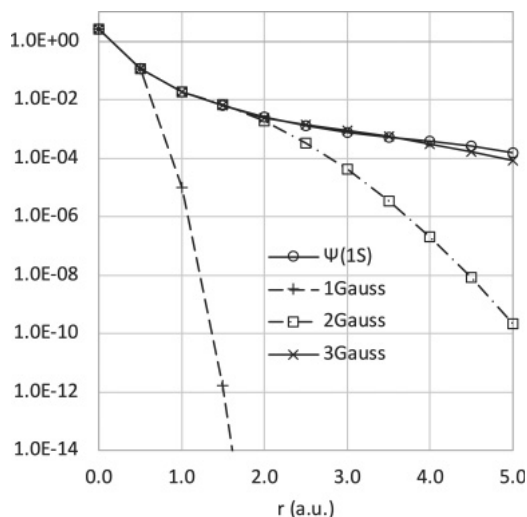


Figure 11. ガウス型関数による分布 $\Psi(1s)$ のフィッティング結果

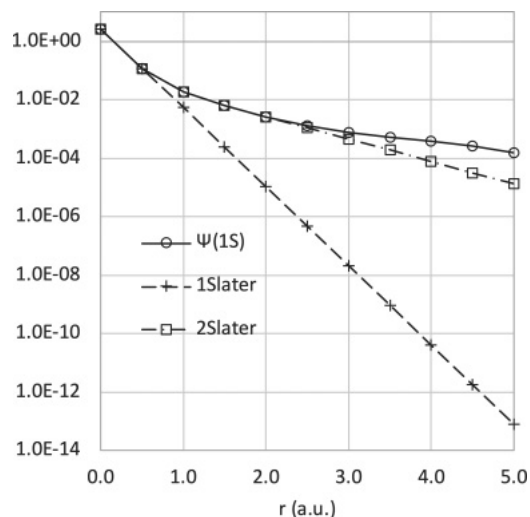


Figure 12. スレーター型関数による分布 $\Psi(1s)$ のフィッティング結果

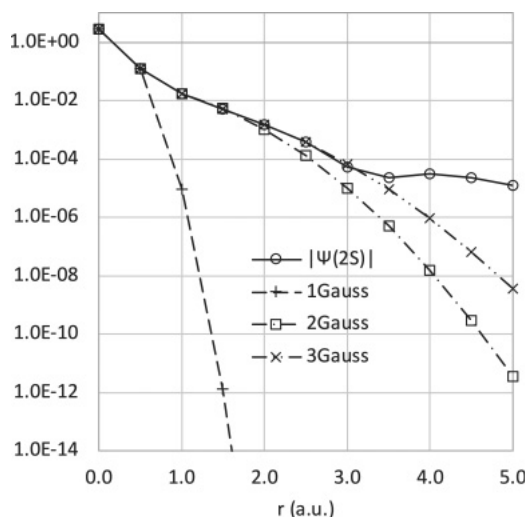


Figure 13. ガウス型関数による分布 $|\Psi(2s)|$ のフィッティング結果

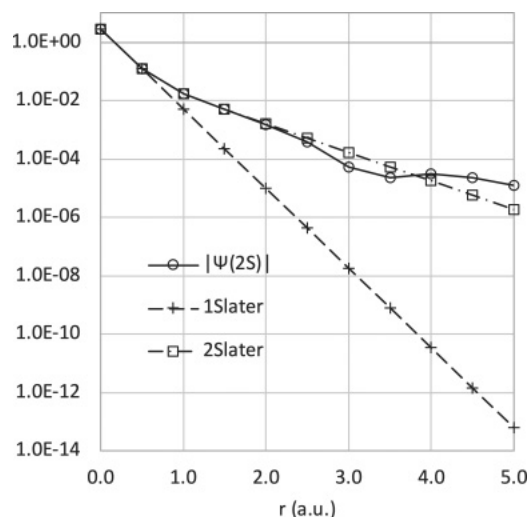


Figure 14. スレーター型関数による分布 $|\Psi(2s)|$ のフィッティング結果

4. まとめ

本研究では、BQMC法で重点サンプリングを行う際のガイド関数について考察した。また、その候補として、単純なガウス型関数やスレーター型の関数の線型結合(20)および(21)式を検討した。

これまでに行なったBQMC方程式の行列積計算で得られた分布に対して、これらの関数を用いたフィッティングを実施した。ガウス型の関数は周辺部の減衰が早い展開項数を増やすことで再現性を高めることができた。スレーター型の関数は原子核上から周辺部まで、分布形状をよく再現することができた。

重点サンプリングを行わないBQMC計算は分散が大きく精度に問題があるが、そこで得られた分布を、今回示した関数でフィッティングし、その関数をガイドとした重点サンプリングを行うことで、改善されたBQMC計算が可能となると考えられる。さらに、ガイド関数を逐次改善して精度を高めることも期待できる。今後は、ここで検討した関数を利用して、BQMC法における重点サンプリング計算を実施する。

参考文献

- [1] I. Öksüz, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5005-5012 (1984)
- [2] I. Öksüz, *Arab. J. Sci. Eng.*, **9**, 145-152 (1984)

- [3] I. Öksüz, *Arab. J. Sci. Eng.*, **9**, 239-249 (1984)
- [4] T. Yagi, U. Nagashima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **8**, 119-126 (2009)
- [5] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, Berni J. Alder and W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys.*, **77**, 5593-5603 (1982)
- [6] T. Yagi, U. Nagashima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **11**, 184-193 (2012)
- [7] T. Yagi, U. Nagashima, *Bull. Edogawa U.*, **30**, 465-472 (2020)
- [8] T. Yagi, U. Nagashima, *Informatio*, **18**, 73-77 (2021)