

基底量子モンテカルロ法についての一考察

八木 徹¹⁾ 長嶋 雲兵²⁾

要 旨

分子の電子状態に対する新しい計算方法として、基底量子モンテカルロ (BQMC) 法を元に、行列の積を繰り返す手法について検討をおこなった。基本となる BQMC 法について概説し、行列の繰り返し計算を直接実行する方法を考察する。検討した手法は、一粒子近似によらない新しい手法として注目に値する。

1. 電子状態計算について

新規材料や新薬の開発などには、分子レベルでの理論的研究が不可欠である。分子の電子状態を求め、その物性の解析を行う研究は広く行われている。これまでに、電子状態の様々な計算方法が提唱されてきた。中でも、経験的なパラメータを用いずに Schrödinger 方程式を解く方法は第一原理計算と呼ばれ、計算機の発展とともに広く活用されるようになってきている。

第一原理計算の出発点として、多体効果を平均場として扱う一電子近似を利用した Hartree-Fock (HF) 法が古くから用いられている。また、この HF 法の解と厳密解とのずれは電子相関と呼ばれ、HF 解を改良して厳密解に近づけるための様々な電子相関理論が開発されている。

しかし、この「電子相関」というものは、そもそもの出発点を一粒子近似に置いたことから生じている考えである。スピンは異なるが、同じ電荷を持つ電子を2つ、同じ軌道に入れるために、同符号電子が接近するさいの莫大なクーロン反発(電子相関)を無視する事により一電子近似が成立する。無視される電子相関は、異なるスピンをもつ電子2つを同じ軌道に入れる1重項状態が一番多く、3重項は少ない。もちろん、具体的にイメージしやすい一粒子の描像で世界を描くことにより得られる知見は多いが、必ずしもそれに縛られない理論を構築することも重要である。

経験的要素を排した第一原理計算であり、一粒子近似をベースにしない、新しい電子状態計算の手法を開発することは、分子の理論研究にとって挑戦的な課題として非常に興味深い。

ここでは、Öksüzにより提唱された基底量子モンテカルロ (Basis Quantum Monte Carlo, BQMC) 法^[1, 2]に注目する。BQMC法は、その定式化の中で、電子の反対称性を自然に取り込んでいる。そのため、他の量子モンテカルロ法で導入される節固定近似が不要という大きな特徴を持っている。このため、事前に分子軌道計算を行い、CIやCASSCFなど、高精度の計算を用いた波動関数を得るといった事前の知識を必要とせずに計算を実施できる。また、モンテカルロ法であることから大規模並列処理に適しているといえることができる。

このBQMC法を元に、新しい電子状態計算の方法について検討する。それに先立ち、以下にBQMC法の基礎について概説する。

2. 基底量子モンテカルロ法

BQMC法では、虚時間発展のSchrödinger方程式から議論を始める。原子単位系(a.u.)を用い、虚時間を $\tau = it$ と置いた時、Schrödinger方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial |\psi\rangle}{\partial \tau} = -\hat{\mathbf{H}} |\psi\rangle \quad (1)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{H}}$ は系のハミルトニアンである。任意の状態 $|\psi\rangle$ は、ハミルトニアンの固有状態 $|\phi_i\rangle$ を用いて次のように展開できる。

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (2)$$

ここで

$$\hat{\mathbf{H}} |\phi_i\rangle = E_i |\phi_i\rangle \quad (3)$$

である。

基底状態の固有値を E_0 とし、虚時間のステップを $\delta\tau < 1$ とすると、(2)式の両辺に $\exp\{-\delta\tau(\hat{\mathbf{H}} - E_0)\}$ を繰り返し作用させることにより、任意の状態 $|\psi\rangle$ から基底状態 $|\phi_0\rangle$ を抽出することができる。

1) 江戸川大学情報文化学科

2) 計算科学振興財団FOCUS

$$\exp(-\delta\tau\hat{\mathbf{H}})|\psi_n\rangle = c_{n+1}|\psi_{n+1}\rangle \quad (4)$$

このとき、

$$\lim_{n\rightarrow\infty}|\psi_i\rangle = |\phi_0\rangle, \lim_{n\rightarrow\infty}c_i = \exp(-\delta\tau E_0) \quad (5)$$

である。ここで、ハミルトニアンを運動エネルギーとポテンシャルの項に分割し、 $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}$ とすると、以下のような表記が可能である。

$$\exp(-\delta\tau\hat{\mathbf{H}}) \simeq \exp(-\delta\tau\hat{\mathbf{T}})\exp(-\delta\tau\hat{\mathbf{V}}) \quad (6)$$

これにより、(4)式は

$$\exp(-\delta\tau\hat{\mathbf{T}})\exp(-\delta\tau\hat{\mathbf{V}})|\psi_n\rangle = c_{n+1}|\psi_{n+1}\rangle \quad (7)$$

となる。

この(7)式について、波動関数を展開する関数系を決め、演算子の表現行列を求めることで、BQMC法の基礎方程式が得られる。Öksüz[2]は、各粒子に対する位置の固有関数の積をとり、これを反対称化して得られる基底関数を用いて波動関数を展開し、演算子の表現行列を求めている。さらに、実際の計算を実施する際には空間を格子分割し、各格子点上に置いたGauss関数で位置の波動関数を置き換えて、各表現行列の具体形を求めている。

行列形式に変換した(7)式を以下に示す。

$$\mathbf{ULd}^{(n)} = c_{n+1}\mathbf{d}^{(n+1)} \quad (8)$$

ここで、 \mathbf{d} はベクトルで、系の状態を表す波動関数である。添え字 (n) は、行列 \mathbf{UL} を n 回作用させたことを示す。 \mathbf{U} は系の状態の遷移確率であり、粒子の拡散に対応する。 \mathbf{L} は、ポテンシャルの影響を反映した対角行列である。

一次元内の同スピンを持つFermi粒子が2個存在する系に対して、 \mathbf{U} と \mathbf{L} は次式で表される[2]。

$$U_{ij,mn} = \frac{b^2}{2\pi\delta\tau} e^{-(x_m-x_i)^2/2\delta\tau} e^{-(x_n-x_j)^2/2\delta\tau} \quad (9)$$

$$\times \left[1 - e^{-(x_m-x_n)(x_i-x_j)/\delta\tau} \right]$$

$$L_{ij} = e^{-\delta\tau V(x_i, x_j)} \delta_{ij} \quad (10)$$

(9)式には、粒子の拡散と、同じ座標を占める確率がゼロとなるFermi粒子の性質が含まれている。

モンテカルロ計算を行う際には、 \mathbf{U} はマルコフ連鎖の確率過程における遷移確率となるため、 \mathbf{U} の1つの行の和が1である必要がある。このため、次の対角行列を導入する。

$$S_{ij,kl} = \left(\sum_{m>n} U_{ij,mn} \right) \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (14)$$

この \mathbf{S} を用いて $\mathbf{ULd}^n = c_{n+1}\mathbf{d}^{n+1}$ の代わりに $\mathbf{US}^{-1}\mathbf{SLd}^n = c_{n+1}\mathbf{d}^{n+1}$ としてモンテカルロ計算を行う。

3. 行列の積による電子状態計算方法の検討

BQMC法では、虚時間発展の式(7)の行列形式(8)を求めている。その際、位置の固有関数を近似的に表すGauss関数を空間に配置し、これを反対称化した基底関数を導入することで、波動関数や演算子の表現行列を得ている。

通常は、この結果を使いモンテカルロ計算を行うわけであるが、BQMC法の(8)式では、空間の各点における \mathbf{UL} があらかじめ求められている。したがって、初期配置を任意の分布とした \mathbf{d} にこの \mathbf{UL} を作用させ、行列の積を繰り返し計算することで、定常状態の \mathbf{d}_∞ が得られ、その時の固有値 c_∞ を用いて系のエネルギーが計算できる。

この手法では、空間の格子点分割という近似を含むが、粒子の描像に平均場などの一粒子近似は導入していない。このため、非常に高い精度での電子状態が求められる計算方法として注目に値する。また、モンテカルロ計算ではないため、一見するとBQMC法が大規模並列計算に向いているという利点の一つを損なうようにも見えるが、この方法は大規模行列の乗算のみで構成されるため、アルゴリズム自体の並列性が高く、様々な並列計算環境において高効率の計算実行が期待される。

今後は、クーロン相互作用を行う電子系での具体計算の実施、3電子以上の系に対する(8)式の具体系を求めること、3N次元の格子分割の分散処理などを行い、新規電子状態計算手法開発に向けた取り組みを行う。

参考文献

- [1] İskender Öksüz, Basis Quantum Monte Carlo Methods, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 1984, Vol.9, No.3, pp.239-249.
- [2] İskender Öksüz, Basis quantum Monte Carlo theory, *Journal of Chemical Physics*, 1984, Vol.81, No.11, pp.5005-5012.