

Schrödinger 方程式の虚時間発展行列積解法により求めた 2 電子系波動関数の構造についての基礎的考察

八木 徹*・長嶋 雲兵**

要 約

電子状態の新規計算方法として、虚時間発展演算子の行列表現を用いた行列積解法を試みた。理論的な基礎とした基底量子モンテカルロ法では、格子分割後の空間に配置した基底関数を用いて虚時間発展の演算子の行列表現を求める。この虚時間発展の行列表現に対し、本研究ではモンテカルロ法を用いず、直接的に行列積を繰り返し実施するという手法で電子状態を求める計算を行った。2 電子のモデル系についての計算を実施し、一重項と三重項に対応する結果が得られた。また、2 電子波動関数と、それを積分した 1 電子分布関数を求めたところ、いずれも節面を持つ波動関数の構造を表現することができた。

キーワード：虚時間発展, Schrödinger 方程式, 基底量子モンテカルロ法, 行列積, 波動関数, 電子状態

1. はじめに

理論化学の中心課題は、分子の電子状態をどれだけ精度よく求めることができるか、という点にある。実験は自然を観測する重要な手段であるが、その観測結果は、特定の手法を通して見る描像に限定されたものともいえる。分子の性質を十分な精度で記述できる計算理論を用いた場合、実験では知り得ない多くの情報を得ることができる。これは高精度計算理論を構築する重要な目的意識の一つである。

現在広く用いられている分子の電子状態計算法として、経験的なパラメータを用いない第一原理計算がある。多体効果を平均場とする一電子近似を用いた Hartree-Fock (HF) 法を基礎とし、さらに HF 解を改善する様々な電子相関理論が開発されている。また密度汎関数法を用いた手法も活

用されている。これら第一原理計算の様々な手法は、幅広い系に適用されており、計算精度に対し多くの知見が得られている。

しかし、あらゆる分子物性を精密に記述し、常に実験を主導できるような計算理論はいまだ存在していない。したがって、分子科学の発展を推し進めるためにも新しい高精度計算理論を開発することは非常に重要である。

一方、HF 法とは全く異なる理論的展開で形成され、現存する中でも最も高い精度で電子状態を求め得る手法の一つが、拡散量子モンテカルロ (Diffusion Monte Carlo, DMC) 法である。この方法は、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用して電子の基底状態を求める手法であり、一粒子の平均場近似の枠にとらわれないため、高精度計算の可能性を持つ。

DMC 法における最大の課題は、電子のフェルミ粒子性に起因する波動関数の符号問題である。この問題を回避するために節固定近似という近似が用いられており、大きな制約となっている。この節固定近似の撤廃は量子モンテカルロ法の発展

2019 年 11 月 30 日受付

* 江戸川大学 情報文化学科教授 情報科学, 物理化学

** 計算科学振興財団 (FOCUS) 物理化学

にとって重要な課題として位置づけられている。

著者らは、節固定近似を用いない量子モンテカルロ法による、高精度電子状態理論の構築に取り組んでいる。具体的には、Öksüz^[1-3]による基底量子モンテカルロ (Basis Quantum Monte Carlo, BQMC) 法に注目し、その精度改善を試みてきた^[4,5]。BQMC 法は、空間を格子分割して基底関数を配置し、これを用いて虚時間発展の演算子を記述し、節固定近似に依存しない計算を可能にする手法である。しかし計算精度が低く原子・分子の系では十分な精度が得られないという問題を抱えている。この問題に対して我々は、BQMC 法の虚時間発展の定式化に Importance Sampling を導入するなどの改良を行ってきた。

BQMC 法では、基底関数を導入したことで虚時間発展の演算子についての具体的な行列表現を求めることができる。通常はこの行列による状態の遷移を再現するようにモンテカルロ計算を実施するが、行列計算を直接行うことで電子状態を求めることも可能である。しかし、そのような方法で実際に計算を行った例はない。

そこで本研究では、Schrödinger 方程式の虚時間発展を、行列積を繰り返すことで解くという新しい手法を試みた。1 電子系についての詳細は別途報告を予定している。ここでは2電子系についてのモデル計算を実施した結果について詳細を述べる。

2. Basis Quantum Monte Carlo 法の概要と行列積による電子状態計算

BQMC 法の詳細な定式化は文献 [1-3] に記載されている。ここではその概要を示し、2 電子の一重項と三重項を求めるための式を示す。

2-1. Schrödinger 方程式の虚時間発展

時間依存の Schrödinger 方程式は、 $\hbar = 1$ の原子単位系を用いて次式で表される。

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{R}, t) = -(\mathcal{H} - E_T) \Phi(\mathbf{R}, t) \quad (1)$$

式中の E_T は任意のエネルギーシフト値である。

i は虚数単位であり、 $it = \tau$ の虚時間を導入して (1) 式を

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Phi(\mathbf{R}, \tau) = -(\mathcal{H} - E_T) \Phi(\mathbf{R}, \tau) \quad (2)$$

と書く。この方程式の形式解は、時間に依存しないハミルトニアン¹の固有関数を用いて展開し、次式で与えられる。

$$\Phi(\mathbf{R}, \tau) = \sum_i C_i e^{-(E_i - E_T)\tau} \Psi_i(\mathbf{R}) \quad (3)$$

ここで $\Psi_i(\mathbf{R})$ は、次の方程式を満たす固有関数で、 E_i は、対応する固有値である。

$$\mathcal{H} \Psi_i(\mathbf{R}) = E_i \Psi_i(\mathbf{R}) \quad (4)$$

(3) 式において、 E_T を基底状態 E_0 と等しい値とすると、

$$\Phi(\mathbf{R}, \tau) = C_0 \Psi_0(\mathbf{R}) + \sum_{i \neq 0} C_i e^{-(E_i - E_0)\tau} \Psi_i(\mathbf{R}) \quad (5)$$

となる。(5) 式において $\tau \rightarrow \infty$ の極限をとると、 $\Phi(\mathbf{R}, \tau)$ は基底状態 $\Psi_0(\mathbf{R})$ に一致する。このように、任意の状態を虚時間発展させると、基底状態を得ることができる。

次に、時間プロパゲータ $e^{-(\mathcal{H} - E_T)\tau}$ を、運動エネルギー \mathcal{T} とポテンシャルエネルギー \mathcal{V} を含む項に分ける

$$\begin{aligned} e^{-(\mathcal{T} + \mathcal{V} - E_T)\tau} &\approx e^{-\mathcal{T}\tau} e^{-(\mathcal{V} - E_T)\tau} \\ &\equiv G_{diff} G_B \end{aligned} \quad (6)$$

この近似は、 τ が十分小さいときのみ成立する。また、 G_{diff} と G_B はそれぞれ古典的拡散方程式と速度方程式のグリーン関数とみなすことができる。

(5) 式に見られるように、任意の状態を虚時間発展させると、 $\tau \rightarrow \infty$ の極限では基底状態に収束する。しかし (6) 式の分割は τ が小さいときのみ成立する。そこで、 $\delta\tau$ を十分小さい値としてプロパゲータを次のように分割する。

$$\begin{aligned}
e^{-(\mathcal{H}-E_T)\tau} &= e^{-(\mathcal{H}-E_T)n\delta\tau} \\
&= e^{-(\mathcal{H}-E_T)\delta\tau} e^{-(\mathcal{H}-E_T)\delta\tau} e^{-(\mathcal{H}-E_T)\delta\tau} \dots
\end{aligned}
\quad (7)$$

(7) 式は小さな時間 $\delta\tau$ における時間発展 $e^{-(\mathcal{H}-E_T)\delta\tau}$ を繰り返し作用させる形式となっている。この短時間近似を用いて演算子を繰り返し作用させる手法は、拡散量子モンテカルロ法で一般に用いられている方法である。(7) 式では、 $\tau \rightarrow \infty$ は $n \rightarrow \infty$ に対応し、

$$\lim_{n \rightarrow \infty} e^{-(\mathcal{H}-E_0)n\delta\tau} \Phi(\mathbf{R}, \tau) = \Psi_0(\mathbf{R}) \quad (8)$$

であるから、

$$\lim_{n \rightarrow \infty} e^{-\mathcal{H}n\delta\tau} \Phi(\mathbf{R}, \tau) = \left(\lim_{n \rightarrow \infty} e^{-E_0 n\delta\tau} \right) \Psi_0(\mathbf{R}) \quad (9)$$

と表記できる。ここで、微小時間のプロパゲータ $e^{-(\mathcal{H}-E_T)\delta\tau}$ を n 回作用させた波動関数を $\Phi_n(\mathbf{R})$ と書くと、上式と等価な式として

$$e^{-\mathcal{H}\delta\tau} \Phi_n(\mathbf{R}) = c_{n+1} \Phi_{n+1}(\mathbf{R}) \quad (10)$$

が得られる。このとき

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Phi_n(\mathbf{R}) = \Psi_0(\mathbf{R}) \quad (11)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} c_n = e^{-E_0\delta\tau} \quad (12)$$

である。

2-2. 基底関数の導入と行列表現

基底関数を導入するために、空間を格子分割して各格子点を中心に以下のガウス関数を置く。

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)^2}{2b^2}} \quad (13)$$

ここで、添え字は i 番目の格子点、 b は格子の間隔を表す。この式の線形結合で波動関数を表現することを考える。本論文で対象とする2電子系の場合、基底関数として次の2通りを用いる。一重項状態に対しては

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{ij} c_{ij} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) \quad (14)$$

という展開を用いる。これに対して三重項状態では、反対称化した基底関数を導入し、その線形結合で波動関数を表す。

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i>j} c_{ij} (\varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) - \varphi_j(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2)) \quad (15)$$

反対称化した基底関数では、線形独立性を保つため、(15) 式の和に制限 ($i > j$) を設けている。実際の計算では、電子1と電子2の x 座標に対して $x_1 > x_2$ を用いている。

(14) 式と (15) 式の波動関数に虚時間発展の演算子 (6) を作用させ、行列表現の形式を求めると次式が得られる。

$$\mathbf{U} \mathbf{L} \mathbf{d}_n = c_{n+1} \mathbf{d}_{n+1} \quad (16)$$

ここで \mathbf{U} は電子の拡散を表し、スピンの状態に応じて異なる式で与えられる。一重項では、

$$U_{kl, mn} = \left(\frac{b^2}{2\pi\delta\tau} \right)^3 e^{-\frac{(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_k)^2}{2\delta\tau}} e^{-\frac{(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_l)^2}{2\delta\tau}} \quad (17)$$

となる。また三重項では、

$$\begin{aligned}
U_{kl, mn} &= \left(\frac{b^2}{2\pi\delta\tau} \right)^3 e^{-\frac{(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_k)^2}{2\delta\tau}} e^{-\frac{(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_l)^2}{2\delta\tau}} \\
&\times \left[1 - e^{-(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_k) \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_l) / \delta\tau} \right] \quad (18)
\end{aligned}$$

となる。一重項は個々の電子の拡散のみを表しているが、三重項では電子の拡散に加え2つの電子が同じ場所にある確率をゼロとする項が含まれている。すなわち、同スピンをもつ電子が同じ座標を占めることがないという、Fermi 粒子の性質を表現した遷移確率となっている。

(16) 式の \mathbf{L} は、配置の生成・消滅を表す分岐項であり、次式で与えられる。

$$L_{kl, mn} = e^{-V(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) \delta\tau} \delta_{km} \delta_{ln} \quad (19)$$

ここで $V(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l)$ は、電子間のクーロンポテンシャル

ルである。また、 \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。この \mathbf{L} と収束後の分布 \mathbf{d}^∞ 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。

$$E_0 = -\frac{1}{\delta\tau} \ln \left(\frac{\sum_{i>j} L_{ij} d_{ij}^\infty}{\sum_{i>j} d_{ij}^\infty} \right) \quad (20)$$

BQMC 法では(16)式の計算を、モンテカルロ法を用いて実施する。しかし、遷移確率をあらわす \mathbf{U} 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ができる。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。

3. 計算

計算対象とした系は、2 電子を含むヘリウム原子を想定したものである。しかし、計算に必要なメモリ量の問題から十分な精度が得られるサイズでの計算は困難であるため、空間サイズを一边 10a.u. の立方体とし、格子間隔は 0.5a.u. と設定した。

一電子系の He^+ 原子の場合、空間サイズを一边 40a.u. とし、格子間隔は 0.1a.u. とすることで高い精度での計算結果が得られている。これに比べ、今回の計算は非常に荒いものであるため、2 電子系についてのモデル計算と位置付ける。したがって定量性は評価せず、計算で得られる波動関数の定性的傾向を検証することを目的とした。

計算は以下の環境で実施した。

CPU : Intel Core i7-4770 3.40GHz

メモリ : 16.0GB

300 回の行列積を繰り返し、エネルギー変化が十分に収束することを確認した。計算に要した時間は、一重項状態では 1274 分、三重項状態では 864 分であった。

4. 結果

4-1. エネルギー

今回の計算で得られたエネルギーを表 1 に示す。得られた結果は、ヘリウムに対するエネルギーの値としては小さすぎる。2つの状態間のエネルギー差についても、過少に見積もっている。

前節で述べたように、本計算は立方体の一边が 10a.u. と小さく、格子間隔は 0.5a.u. と非常に荒い。このため、定量的な議論は行わず、ここでは、基底一重項よりも励起三重項の方がエネルギーの値が高いという定性的な傾向が一致していることを確認するにとどめる。

表 1 2 電子のモデル計算のエネルギー (a.u.)

状態	energy (this work)	energy (Helium)
一重項 (1 ^1S)	-3.68	-2.9037 ^[67]
三重項 (2 ^3S)	-3.07	-2.1752 ^[7]
ΔE	0.61	0.7285 ^[7]

4-2. 2 電子波動関数

計算で得られた波動関数の形状について考察する。2 電子の座標に依存する波動関数を可視化することは難しい。そこで、求めた 2 電子波動関数について、一方の電子の座標を固定し、もう一方の電子の分布を表記することとした。例えば、波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ について、電子 1 の座標 \mathbf{r}_1 を (0.0, 0.0, 0.0) としたときの、電子 2 の $z = 0$ における x - y 面の分布を表す場合、

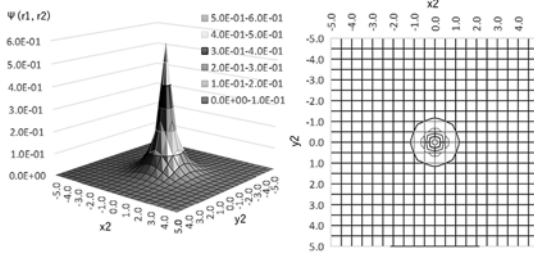
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \mathbf{r}_1 = (0.0, 0.0, 0.0), \mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, 0.0)$$

と表記する。このような制約は計算時には設けておらず、表記上の手続きとして行っているものである。

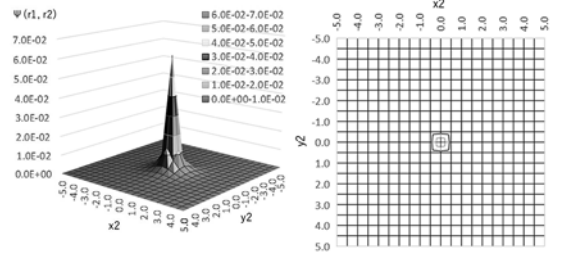
図 1 に、基底一重項の波動関数を示す。図 1 の (a)と(b)は、電子 1 の座標をそれぞれ (0.0, 0.0, 0.0) と (0.0, -2.0, 0.0) とし、原子核を含む x - y 面の

波動関数をプロットしたものである。一重項で互いにスピンの直行しているため、電子1と電子2の分布には相関が無く、電子2は常に原子核を中

心に分布する様子が得られている。図中の縦軸、すなわち波動関数の値は、図1の(a)と(b)で大きく異なる。一重項では電子1と2の分布は等しいた

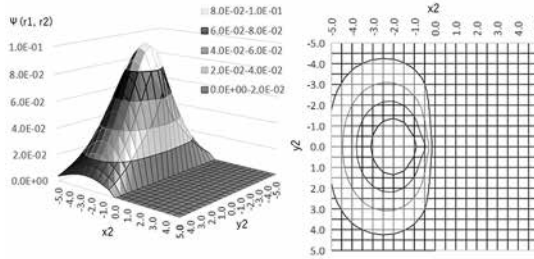


(a) $\Psi(r_1, r_2)$, $r_1 = (0.0, 0.0, 0.0)$, $r_2 = (x_2, y_2, 0.0)$

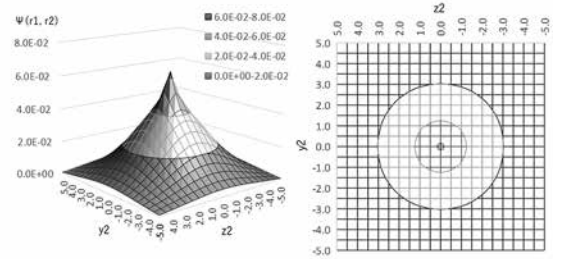


(b) $\Psi(r_1, r_2)$, $r_1 = (0.0, -1.5, 0.0)$, $r_2 = (x_2, y_2, 0.0)$

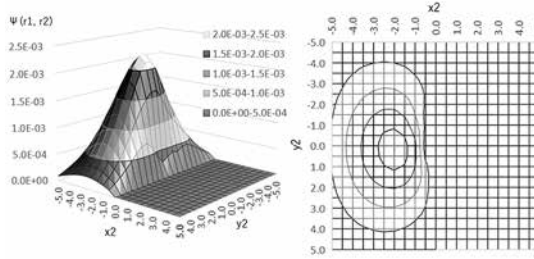
図1 一重項波動関数



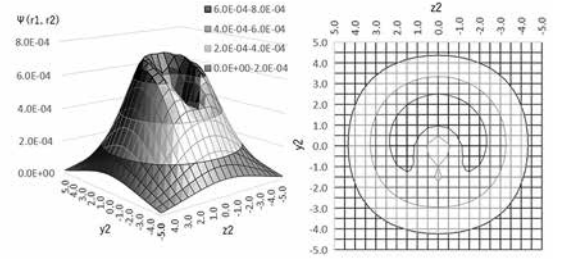
(a) $\Psi(r_1, r_2)$, $r_1 = (0.0, 0.0, 0.0)$, $r_2 = (x_2, y_2, 0.0)$



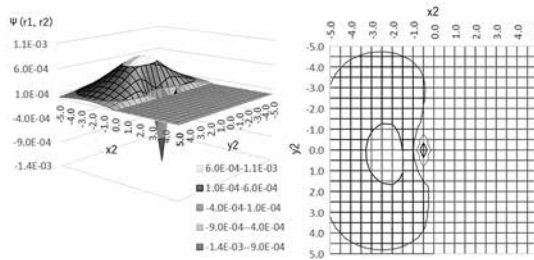
(d) $\Psi(r_1, r_2)$, $r_1 = (0.5, 0.0, 0.0)$, $r_2 = (0.0, y_2, z_2)$



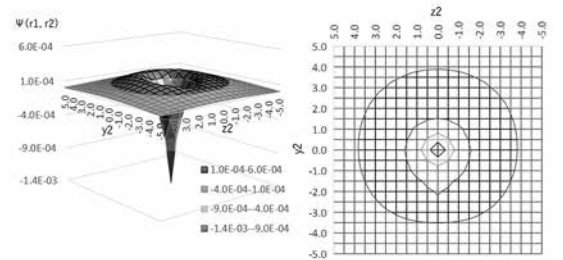
(b) $\Psi(r_1, r_2)$, $r_1 = (0.0, -1.5, 0.0)$, $r_2 = (x_2, y_2, 0.0)$



(e) $\Psi(r_1, r_2)$, $r_1 = (0.5, -1.5, 0.0)$, $r_2 = (0.0, y_2, z_2)$



(c) $\Psi(r_1, r_2)$, $r_1 = (0.0, -2.0, 0.0)$, $r_2 = (x_2, y_2, 0.0)$



(f) $\Psi(r_1, r_2)$, $r_1 = (0.5, -2.0, 0.0)$, $r_2 = (0.0, y_2, z_2)$

図2 三重項波動関数

め、電子1が原子核上に存在する分布(a)が大きな値を示している。

図2に、三重項状態の波動関数を示す。図2の(a), (b), (c)は、電子1の座標をそれぞれ $(0.0, 0.0, 0.0)$, $(0.0, -1.5, 0.0)$, $(0.0, -2.0, 0.0)$ とし、原子核を含む x - y 面をプロットしている。基底関数の線形独立性を保つために導入した $x_1 > x_2$ の制約のために、波動関数が存在しない領域(図中 $\Psi = 0$ で平面となっている領域)がある。図2-(a)では、電子1が原点にあり、波動関数の形状は、 y 座標方向に対称な分布となっている。図2-(b)

では、電子1の影響を受けて分布が偏る様子が見られる。図2-(c)では、波動関数の位相が変化する結果が得られている。

図2の(d), (e), (f)は、(a)から(c)と同様に、三重項状態の波動関数を示す。ただし、電子1の座標はそれぞれ $(0.5, 0.0, 0.0)$, $(0.5, -1.5, 0.0)$, $(0.5, -2.0, 0.0)$ とし、原子核を含む y - z 面をプロットしている。 y - z 面は x 座標の制約 ($x_1 > x_2$) が無い。このため図2の(a), (b), (c)とは異なり、空間全体に分布する様子が見られる。図2-(d)では、電子1は $(0.5, 0.0, 0.0)$ にあるため、波動関数は

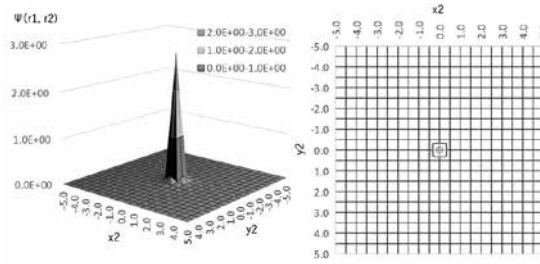
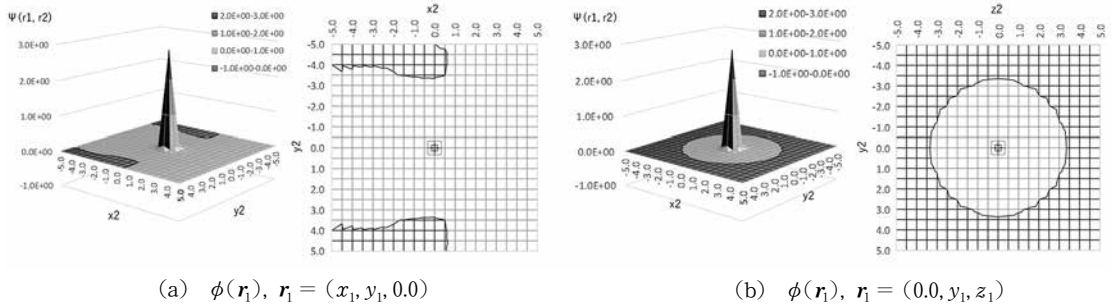


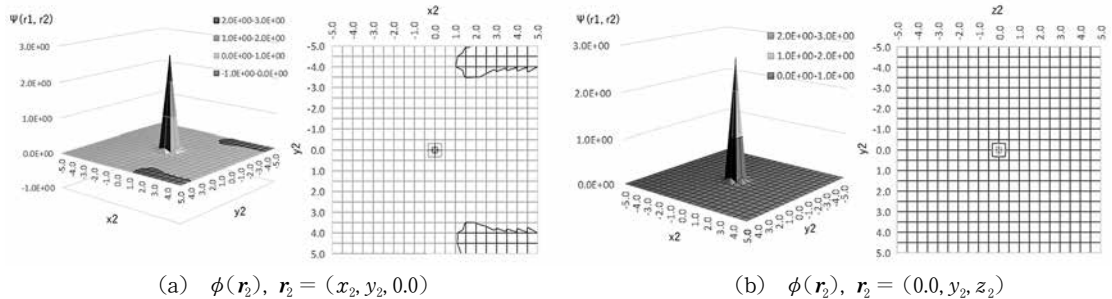
図3 一重項における一電子波動関数: $\phi(r_1)$



(a) $\phi(r_1)$, $r_1 = (x_1, y_1, 0.0)$

(b) $\phi(r_1)$, $r_1 = (0.0, y_1, z_1)$

図4 三重項における一電子波動関数: $\phi(r_1)$



(a) $\phi(r_2)$, $r_2 = (x_2, y_2, 0.0)$

(b) $\phi(r_2)$, $r_2 = (0.0, y_2, z_2)$

図5 三重項における一電子波動関数: $\phi(r_2)$

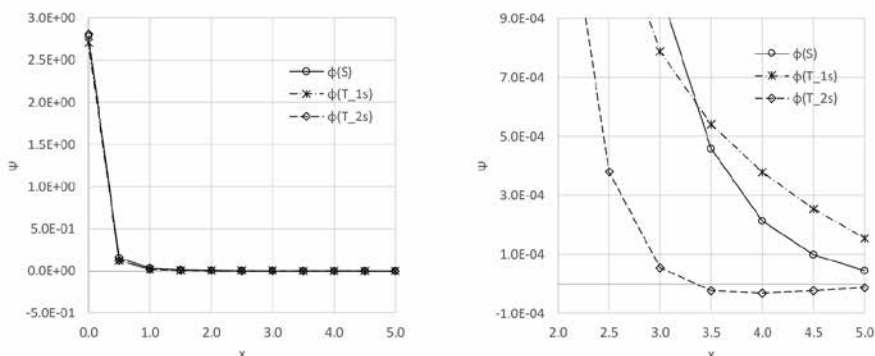


図6 一電子波動関数の比較

(凡例はそれぞれ, $\phi(S)$:一重項, $\phi(T_{1s})$:三重項1s, $\phi(T_{2s})$:三重項2s, を表す)

原子核を中心に等方的な分布をしている。図2-(e)では, 電子1は(0.5, -1.5, 0.0)にある。この時, 電子間の反発によりy軸方向の分布に偏りが生じている。この偏りの様子は, 図2-(b)よりも顕著に出ている。さらに図2-(f)では図2-(c)と同様, 波動関数の位相が変化する様子が見られる。

これまでに示したように, 三重項の状態では, 電子間の相互作用による分布の偏りと波動関数の位相変化が得られることがわかった。波動関数の位相の変化は, DMC法のように試行関数を設けた節固定近似を導入して求めたわけではなく, BQMC法の方程式の結果として得られたものである点が注目される。

4-3. 1電子分布関数

今回の計算で求めた波動関数は, 2電子の座標に依存する関数である。ここで一方の電子に関する積分をとることで, 1電子分布を求めることができる。どちらの電子を積分するかによって, 以下の2通りの関数が生じる。

$$\phi(r_1) = \int \Psi(r_1, r_2) dr_2 \quad (21)$$

$$\phi(r_2) = \int \Psi(r_1, r_2) dr_1 \quad (22)$$

式(21)と(22)の1電子分布関数は, 平均場近似で求めた1電子軌道ではないという点に注意が必要である。あくまでも全電子波動関数を求めた後に, これを積分した結果として得られた1電子の

分布である。

図3に一重項の場合の1電子分布関数を示す。この時, 2つの電子それぞれの1電子分布は全く同じものとなっている。図より, 原子核を中心に等方的な分布をしている様子がわかる。

図4と図5に, 三重項の場合の1電子分布関数を示す。三重項の場合, 電子1と電子2では異なる分布が得られた。x-y面の分布(図4-(a), 図5-(a))をみると, 電子は原子核中心に多く分布し, 周辺部で一部位相が負となる領域が存在している。電子1の方が位相の変化している領域が広い結果となった。

y-z面の分布(図4-(b), 図5-(b))をみると, 節面を持たず等方的な1s軌道のような分布(図5-(b))と, 1つの節面を持つ2s軌道的な分布(図4-(b))に分かれている。x-y面とy-z面での形状の差異は $x_1 > x_2$ の制約により生じているものである。

図6に, 図3と図4-(b), 及び図5-(b)の分布における動径方向の波動関数をプロットしたものを示す。三重項の1電子分布の一つ(図4-(b))に対応するものでは, 波動関数の位相が変化する様子が見える。

以上のように, 2電子波動関数を積分することで1電子分布を求めると, 一重項では2つの分布に差はなく等価な結果が得られた。また, 三重項では2つの電子で異なる1電子分布を示し, 2電子の波動関数同様に位相の変化が生じる構造が得

られた。

5. まとめ

本研究では、基底量子モンテカルロ (BQMC) 法の方程式(16)を、行列の積を繰り返す手法で解いた。2電子系に対するモデル計算を行い、2電子波動関数の分布を求め、位相の変化が記述されることを確認した。1電子分布関数は、三重項の系では電子ごとに異なる分布が得られた。ここでも位相変化を含む波動関数の構造が記述される結果となった。

今回は計算資源の制約で定量性を欠くモデル計算としたが、平均場近似を用いない全電子波動関数が得られる点、それを積分して1電子分布関数が求まること、さらに、節固定近似を用いずに波動関数の節面が得られたことなど、非常に興味深

い結果が得られた。

今後は本研究で得られた1電子分布関数を、BQMC法の重点サンプリングに活用し、より規模の大きい系の計算を実施していく予定である。

参考文献

- [1] I. Öksüz, *J. Chem. Phys.*, Vol.81, No.11, pp. 5005-5012 (1984).
- [2] I. Öksüz, *AJSE*, Vol. 9, No 2, pp. 145-152 (1984)
- [3] I. Öksüz, *AJSE*, Vol. 9, No 3, pp. 241-249 (1984)
- [4] T. Yagi, U. Nagashima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 8, No. 3, pp. 119-126 (2009).
- [5] T. Yagi, U. Nagashima, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 11, No. 4, pp. 119-126 (2012).
- [6] H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, Vol. 127, No. 22, 224104 (2007)
- [7] J. Li, N. D. Drummond, P. Schuck, V. Olevano, *SciPost Phys.*, Vol. 6, No. 4, 040 arXiv:1801.09977 (2019)