

課題名 (タイトル) :

相対論的量子モンテカルロ法の開発
Development of relativistic quantum Monte Carlo method

利用者氏名 : 中塚 温

所属 : 和光研究所 基幹研究所 次世代分子理論特別研究ユニット

1. 本課題の研究の背景、目的

量子モンテカルロ法は、従来の分子軌道法では取り扱いにくい波動関数を用いることで重要な電子相関を簡便な表現で記述可能であり、妥当な計算コストのスケールリングと高い並列化効率のために、超並列計算機に適した電子相関理論として期待されている。これまで軽原子・小分子等の実在系に対して量子モンテカルロ法が適用され、高精度な波動関数・エネルギーが得られることが分かっているが、取り扱える原子種の拡大、とりわけ重原子の取り扱いに必要な理論整備はまだ十分になされていない。特に重原子で重要な相対論効果の取り込みは、広い原子種に対し高精度な量子化学計算を行う上で必須である。本課題では、量子モンテカルロ法で相対論効果を取り扱う枠組みを構築することを目的とする。

2. 具体的な利用内容、計算方法

相対論の効果を含む近似ハミルトニアンである、Zeroth-Order Regular Approximation (ZORA) ハミルトニアンから、変分モンテカルロ法計算に必要となる局所エネルギーを導出した。一般的な原子・分子系に対して適用可能な量子モンテカルロ法プログラムを作成し、上記の相対論的局所エネルギーを実装した。このプログラムを用いて、ZORA Hartree-Fock (HF) エネルギーの再現性、Jastrow 相関項を用いた電子相関効果の取り込みを行った。量子化学計算において広く用いられるガウス基底を用いた HF 波動関数は原子核近傍での振舞いが適切でなく、核近傍では不安定な局所エネルギー面を与える。これを改善するために、非相対論的量子モンテカルロ法で利用されている軌道の補正法(カスプ補正)を相対論的に拡張し、核近傍の局所エネルギーの安定化を行った。

3. 結果

希ガス原子(He-Xe) 及び二原子分子に対するテスト計算を行い、量子モンテカルロ法計算で ZORA-HF 法のエネルギーをエラーバーの範囲内で再現できることを確認した。原子系(Li-Ne) について、Jastrow-Slater 型波動関数で電子相関を取り込み、非相対論の場合と同程度にイオン化エネルギーを再現できた。相対論的なカスプ補正を、Cu 原子を含む系に適用し、統計誤差の要因となる局所エネルギーの分散を約 10 分の 1 に減少させることができた。

4. まとめ

ZORA Hamiltonian に基づく、相対論的量子モンテカルロ法を開発し、原子・分子系に対するプログラム開発・実装を行い、その有効性を検証した。相対論的カスプ補正法を開発、Cu 原子を含む系に適用し、局所エネルギー分散を低減する方法として有効であることを示した。

5. 利用研究成果が無かった場合の理由・今後の展望

これまでの段階で相対論的量子モンテカルロ法の基礎的な理論、プログラム開発を行ったが、RICC での並列環境を用いた応用的な計算の段階にはいたらなかった。そのため、上記研究内容については、ユニット内の計算機システムを利用し、RICC を利用した研究成果とはしていない。今後 RICC を利用した分子系に対する応用計算を行う予定であり、分子構造の最適化、HF 波動関数の決定などの予備的な計算を行っている。

参考文献 :

Y. Nakatsuka, T. Nakajima, M. Nakata, K. Hirao, J. Chem. Phys., **132**, 054102 (2010).

