

課題名 (タイトル) :

## 相対論的量子モンテカルロ法の開発

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、並列計算に適した電子相関手法である。このため、従来の分子軌道理論と比較して、超並列計算機に適した手法である。電子状態を精密に考慮することは、超並列計算機を利用した様々な物性・物質の解析・設計を行う上で重要であるが、分子系での量子モンテカルロ法は安定性・適応範囲の点で多くの改良すべき点がある。その一つとして、重原子に対して重要な相対論効果を取り込む手法の欠如がある。これに対し、これまで相対論 Hamiltonian に基づいた定式化で、相対論的変分モンテカルロ (ZORA-VMC) 法とそれに対するカスプ補正法を開発してきた。本課題では、より高精度な拡散モンテカルロ (DMC) 法への拡張、及び、より妥当な Dirac 方程式への近似である、IORA 法に基づく VMC 法の開発を目的とする。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

これまで開発した ZORA-VMC 法の基本的な方程式から DMC 法への拡張に必要な近似 Green 関数を導出して、ZORA-DMC 法をプログラムに実装した。IORA 法の拡張では、ZORA 法との差として現れる計量の取り扱い方について、いくつかの近似方法を試みた。

## 3. 結果

希ガス原子に対し、ZORA-DMC 法のテスト計算を行った。節固定近似を除けば、DMC 計算は完全基底の Full-CI 計算に対応する結果を与えるため、直接的な精度の検証は難しいが、非相対論 DMC 法の結果や、MP2 法との比較を行い、結果の妥当性を検証した。ZORA-DMC 計算での相関エネルギーは Ne 原子で 0.381(2) a.u. (非相対論 DMC では 0.3768(5) a.u.) と、同程度であり、また、相対論効果を含んだ相関エネルギーが MP2

法の場合も、非相対論の値より若干大きくなっていることから、今回の結果が相対論と電子相関を同時に取り込んでいると考えられる。Ar 原子に対しても同様の結果が得られている。IORA 法に関しては、現状いくつかの小分子系で IORA-HF 計算に一致するエネルギーが得られており、近似手法が有効であると思われるが、基底への依存性など、一層の検討を要する。

## 4. まとめ

相対論的量子モンテカルロ法を DMC 法に拡張して、希ガス原子に対するテスト計算を行った。

## 5. 今後の計画・展望

今年度の結果をもとに、より重い原子を含んだ分子系に適用する。そのためにこれまで開発したプログラムの並列化を行って、超並列環境へ適応させる。また、IORA-VMC 法の完成と、スピン軌道相互作用や相対論的二電子項の取り込みを行って、より多彩な相対論効果が現れる系に適用可能な理論へ拡張することを目指す。

## 6. 利用研究成果が無かった場合の理由

今年度行った ZORA-DMC 法の開発は、現時点では論文・学会発表の形になっていないため、本報告書での成果はない。