

機関番号：63903

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750027

研究課題名 (和文) 高精度電子状態理論の開発：配置を使用した量子モンテカルロ法

研究課題名 (英文) Development of a high accuracy electronic structure theory:  
Quantum Monte Carlo method using electronic configurations

研究代表者

大塚 勇起 (YUHKI OHTSUKA)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・助教

研究者番号：70397587

研究成果の概要 (和文)：電子の振る舞いを決定するシュレーディンガー方程式を、乱数を使って解く方法を量子モンテカルロ法と呼ぶが、今回の研究では電子を粒子（電子の座標）ではなく、電子配置によって表す新しい量子モンテカルロ法を開発した。この方法の利点は、通常の量子モンテカルロ法の大きな問題点である試行波動関数依存性がないことである。我々は、この方法の並列計算が可能な一般的なプログラムを開発し、テスト計算によって厳密解が得られることを確かめた。

研究成果の概要 (英文)：The quantum Monte Carlo (QMC) method is the method to solve the Schrödinger equation by using random numbers. In this study, we developed a new QMC method in which electrons are treated as electronic configurations instead of particles. A merit of this method is that we can avoid the trial wave function dependence that is an important problem of the QMC method. We wrote a parallel program of this new method. The exact solutions were obtained in test calculations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学

## 1. 研究開始当初の背景

量子モンテカルロ法の一つである拡散モンテカルロ法は、近年、高い精度と並列計算に適していることによって注目されている方法である。既に幾つかのグループによって並列プログラムが作成され、大規模並列計算が行われている。しかしながら、拡散モンテカルロ法では、電子を粒子として扱うため、電子のフェルミオンとしての性質（反対称性）が考慮されないという大きな問題がある。こ

の問題を回避するために、他の電子状態計算によって得られた試行波動関数の節を使用するという近似が一般的に用いられているが（節固定近似）、結果として、精度が使用した試行波動関数に依存するという問題が生じてしまう。つまり、並列計算等によってモンテカルロ法のサンプル数をいくら増やしても、試行波動関数の精度が悪ければ、得られる結果の精度が上がるとは限らない。

## 2. 研究の目的

我々は、拡散モンテカルロ法の中で電子を電子配置を使用して表すことによって、試行波動関数依存性を回避することを考えた (Projector Monte Carlo method based on Slater determinants (PMC-SD 法))。電子配置 (スレーター行列式) は反対称性が満たされるため、試行波動関数は必要ではなくなる。つまり、モンテカルロ法で使用されるサンプル数を増やせば、結果の精度は必ず向上し、極限として基底関数の空間の中での厳密な解 (Full-CI 解) に収束する。今回の研究の目的は、PMC-SD 法の一般的な (励起状態も含めて様々な電子状態が計算可能な) プログラムを完成させ、計算によって理論の精度を確かめることである。

## 3. 研究の方法

拡散モンテカルロ法と今回提案した PMC-SD 法の比較を図 1 に示す。本研究では、まず、開発済みの PMC-SD 法のテストプログラムを量子プログラムパッケージ GAMESS に組み込み、PMC-SD 法の並列プログラムを開発する。

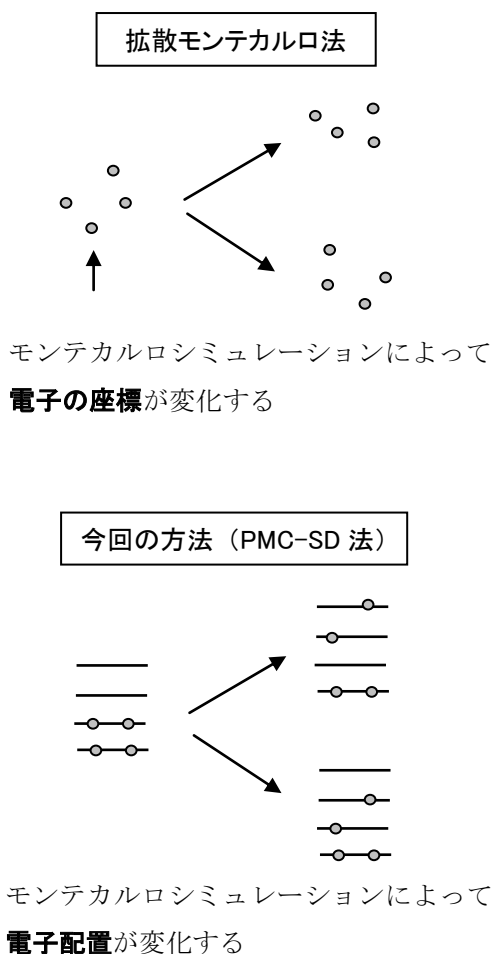


図 1 拡散モンテカルロ法と今回の方法の比較

GAMESS は、アイオワ州立大学 Gordon 教

授のグループが開発し無償で公開しているが、並列計算に適していることが知られている。開発されたプログラムを使用して、PMC-SD 法を様々な系に応用し、計算精度を検証した。また、理論の励起状態への拡張や効率的なサンプリング方法の開発も行った。

## 4. 研究成果

(1) 表 1 に、平衡構造の水分子への応用結果を示す。基底関数は cc-pVDZ 基底を使用しており、通常のコピーでは計算労力が大きすぎるため、厳密な計算 (Full-CI) は実行不可能である。PMC-SD 法ではモンテカルロ法によって重要な電子配置のみを選択するために計算可能であり、表 1 に示すように、サンプル数を増やすことによって計算精度は向上し、いずれの場合も厳密解を統計誤差内で再現できた。(サンプリングは (2) で示す新しいサンプリングを使用)

表 1 水分子(平衡構造)の全エネルギー (in a.u.)のサンプル数に対する依存性

PMC-SD(サンプル数)			Full-CI
$2 \times 10^7$	$4 \times 10^7$	$8 \times 10^7$	
-76.240(2)	-76.2424(8)	-76.2417(3)	-76.24186

次に、PMC-SD 法を結合解離にも応用した。表 2 の結果は、水の H-O-H の角度を一定に保ったまま 2 つの O-H 結合長を同時に大きくした結果である。(表 2 の中の 1Re は平衡構造、2Re, 3Re はそれぞれ O-H の長さを平衡構造の 2 倍、3 倍に伸ばした構造を表す。計算に用いたサンプル数は  $4 \times 10^7$  である。) 結合解離構造では重要になる電子配置が多くなる (静的電子相関が強い) ので、通常理論では平衡構造の結果と比較して精度が悪くなる。しかしながら、PMC-SD 法は、サンプリング効率が落ちるため統計誤差が大きくなるが、厳密解を統計誤差内で再現できた。

表 2 水分子(結合解離構造)の全エネルギー (in a.u.)

	O-H の長さ		
	1Re	2Re	3Re
PMC-SD	-76.2424 (8)	-75.951(1)	-75.913(2)
Full-CI	-76.2419	-75.9517	-75.9119

(2) 1 重項状態を効率的に計算するために、電子配置の  $\alpha$  電子と  $\beta$  電子の行列式の対称性を用いた新しいサンプリング法も開発した。図 3 に示すように、モンテカルロシミュレーションの中では、(I) と (II), (III) と (IV) の矢印で表される電子配置間の遷移は同確率で起こるはずなので、電子配置の中で  $\alpha$  電子と  $\beta$  電子の行列式の組合せでペアとなるものの片方 (図 2 の破線より左にある電子配置) をサンプリングしないようにした。

この新しいサンプリング法によって考慮される電子配置の数は約半分となり、表3に示すように同じサンプル数による統計誤差を減少させることができた。サンプル数が  $2 \times 10^7$  個の場合は、オリジナルの (ランダム) サンプリングでは電子配置の定常分布が得られなかったのに対して、新しいサンプリングでは、安定に定常分布を得ることができた。これらの成果は、既に専門誌に投稿済みである。

表3 水分子の全エネルギー (in a.u.)の サンプリング方法に対する依存性

	サンプル数		
	$2 \times 10^7$	$4 \times 10^7$	$8 \times 10^7$
Original	---	-76.242 (2)	-76.2416(5)
New	-76.240 (2)	-76.2424 (8)	-76.2417(3)

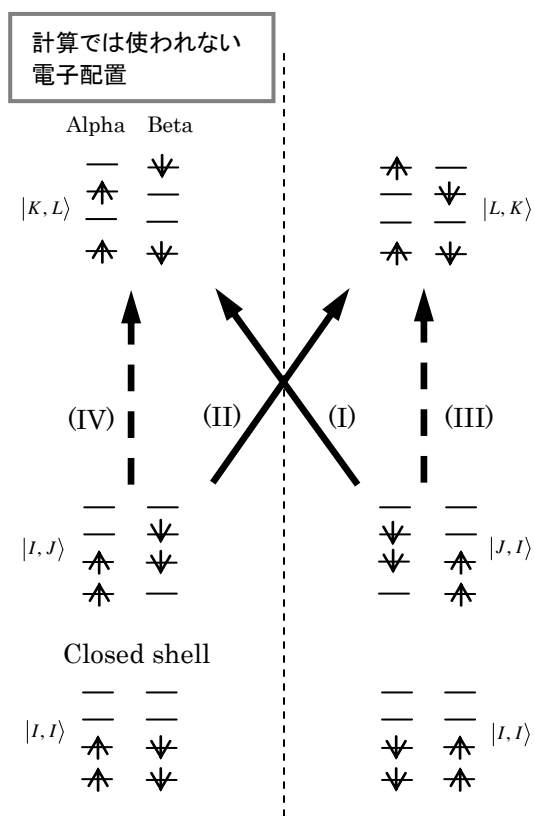


図2 新しいサンプリングの概念図

(3) PMC-SD 法を励起状態にも拡張した。電子配置同士は直交していることを利用して、基底状態や目的とする励起状態よりも低い状態を取り除いた。基底状態同様に試行波動関数は不要であり、モンテカルロ法におけるサンプル数を増やすことによって計算精度を向上させることができる。図3に LiF 分子の結合解離に応用した結果を示す。この系

は、理論によっては基底状態と第1励起状態のポテンシャル曲線が交差してしまうという再現の難しい系であるが、PMC-SD 法では2つの曲線は交わらず、励起状態における厳密解との誤差は、最大 2mHartree 程度であった。

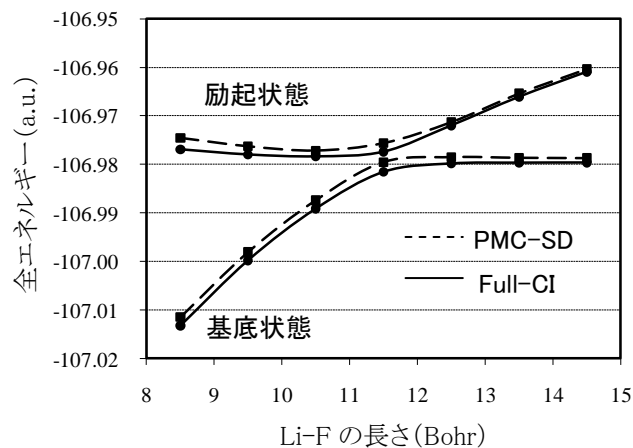


図3 LiF の基底状態と励起状態のポテンシャル曲線

我々の論文発表以降、他の研究者からも、ほぼ同等の理論が独立に提案され、これらの方法は、量子モンテカルロ法のコミュニティからの注目が集まっている。また、最近では、配置間相互作用 (CI) 波動関数だけでなく、結合クラスター (Coupled Cluster) のような違う形の波動関数の係数の決定にも利用できることが証明され、今後、様々な展開が期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Projector Monte Carlo Method Based on Slater Determinants: Test Application to Singlet Excited States of H<sub>2</sub>O and LiF  
Y. Ohtsuka and S. Nagase

Chem. Phys. Lett. 485, 367-370 (2010)

(査読有)

② Mechanism and Dynamic Correlation Effects in Cycloaddition Reactions of Singlet Difluorocarbene to Alkenes and Disilene

X. Gao, Y. Ohtsuka, K. Ishimura, and S. Nagase

J. Phys. Chem. A 113, 9852-9860 (2009)

(査読有)

③ Oxidation Unzipping of Stable Nanographenes into Joint Spin-rich Fragments

X. Gao, L. Wang, Y. Ohtsuka, D.-E. Jiang,

Y. Zhao, S. Nagase, Z. Chen,  
J. Am. Chem. Soc. 131, 9663-9669 (2009)  
(査読有)

[学会発表] (計 6 件)

①Projector Monte Carlo method based on  
Slater determinants

Yuhki Ohtsuka and Shigeru Nagase

2010 環太平洋国際化学会議  
PACIFICHEM (ハワイ) (口頭発表)

2010 年 12 月 18 日

②スレーター行列式を用いたプロジェクタ  
モンテカルロ法：高速化のためのアルゴリ  
ズム開発

大塚 勇起, 永瀬 茂

第 3 回分子科学討論会 (名古屋大学) (口  
頭発表) 2009 年 9 月 21 日

③スレーター行列式を用いたプロジェクタ  
モンテカルロ法：励起状態への応用

大塚勇起, 永瀬茂

第 12 回理論化学討論会 (東京大学) (口頭発  
表) 2009 年 5 月 29 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大塚勇起 (YUHKI OHTSUKA)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究  
領域・助教

研究者番号：70397587