

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 10 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25810016

研究課題名(和文) 相対論的量子モンテカルロ法の開発と内殻励起への応用

研究課題名(英文) Development of relativistic quantum Monte Carlo methods and their application to core-excitations

研究代表者

中塚 温 (NAKATSUKA, Yutaka)

岐阜大学・地域科学部・助教

研究者番号：80591065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超並列計算機に適した電子状態計算理論である量子モンテカルロ法を二成分近似相対論に基づき、相対論的な拡張を行った。これまでに行ってきたZORA法に基づく拡張を、同じく標準近似に基づいたIORA法、FORA法に基づく拡張へ発展させた。また、スピン-軌道相互作用とエネルギーの核座標微分の計算プログラム開発を行い、開発した理論・プログラムによって一酸化炭素の内殻励起状態の量子モンテカルロ法での計算可能性を検証した。また、これらの理論、プログラムを組み合わせ、実際の現象へ適用するまでに解決すべき課題を検討した。

研究成果の概要(英文)：We have developed two-component relativistic quantum Monte Carlo methods, based on the regular approximation (RA) methods i.e. infinite-order RA, and first-order RA. The developed methods take advantage of the existing non-relativistic QMC methods and their programs, and are suitable for massively parallel computing. We have implemented spin-orbit and energy gradient calculation schemes into our program code. Applicability of the relativistic QMC methods to core-excitations have been investigated.

研究分野：物理化学

キーワード：量子モンテカルロ法 相対論効果

## 1. 研究開始当初の背景

本研究の開始時点では、京コンピュータの実用が本格化してきた段階であった。分子物性を対象とした量子力学に基づく計算機科学は、それまで計算機の性能向上と理論・手法の発展により高精度化するとともに適用範囲を広げてきたが、それは主に CPU 単体の性能と広いメモリ空間を前提としたものであり、並列計算機、特に数万コアを前提とした超並列計算機への対応が不十分であった。現在においても、計算機性能の向上は超並列に向いていることは変わりなく、分子理論として広く使われている平均場近似に基づく手法や、密度汎関数理論の超並列対応が継続した課題となっている。実験的な分子分析が高エネルギー化による解像度の改善や、並列計算機を前提とした微細解析などの発展を続けていることに対応し、超並列計算機環境に適した理論・手法を開発することが、実験による先端現象の発見と理論に基づく現象の理解という実験と理論の関係を維持・発展させるために必要であると思われる。

## 2. 研究の目的

本研究では、対象として内殻励起現象を据え、元来の性質から超並列計算機になじむ手法である量子モンテカルロ法をベースとして、理論・プログラムの開発を行い、超並列計算機環境での分子科学理論の発展に寄与し、有益な知見を得ることを目的とした。

個別には、(1)高次相対論効果とスピン-軌道相互作用の取り込み、(2)内殻励起状態の拡散モンテカルロ法による計算、(3)誤差の小さい、効率的なエネルギー微分の実装を行い、それらを組み合わせることで、内殻励起現象を取り扱う基礎を作る。また、それらを組み合わせる際に問題となる点、必要となる要素技術などを明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究では、研究代表者のこれまで開発してきた量子モンテカルロ法プログラムを基礎として、追加で必要となる理論・プログラムの開発を行った。該当プログラムは、MPI を用いた並列実装で京コンピュータ上での 1000 ノード規模の並列化がなされており、本研究の理論開発、実装はその並列性を妨げないことを前提として行った。

具体的なテーマとして、標準近似系列の近似相対論理論に基づく高次相対論効果導入法の検討、スピン-軌道相互作用計算用のプログラム準備と全電子計算での実用性と課題検討、量子モンテカルロ法による軽原子内殻励起状態計算と初期試行関数の検討、構造最適化・動力学計算に必要なエネルギーの核座標微分計算プログラムの効率的実装を行った。

## 4. 研究成果

## (1)高次相対論効果の取り込み

研究代表者はこれまでに、従来非相対論 Hamiltonian に基づき定式化されてきた量子モンテカルロ法を、二成分近似相対論手法である Zeroth-Order Regular Approximation (ZORA) 法の spin-free 近似に基づいて相対論的に拡張してきた。ZORA 法は Hamiltonian の形式が、量子モンテカルロ法の局所エネルギー表現に変換するのに適した構造を持つ。二成分近似 Hamiltonian は四成分 Dirac Hamiltonian に対する Unitary 変換で導出され、変換の回数が増えるに従って高次の項をもち、より四成分 Hamiltonian に近づく。ZORA Hamiltonian は、この変換を一度のみ行い、さらに近似したものに对应し、相対論効果の見積もり精度は荒い。より高次の効果を取り入れた Hamiltonian として、平均場近似理論においては、Infinite-Order Regular Approximation (IORA), First-Order Regular Approximation (FORA) などの方法が開発されている。IORA 法では、ZORA 法と同じ形の Hamiltonian を持つ固有値方程式に、計量項がかかった形式で表される。

この方程式について、量子モンテカルロ法で扱うには、ZORA 局所エネルギー期待値と計量期待値を同時に計算し、その比として IORA エネルギー期待値を得る方法が考えられる。しかしこの方法を実装、計算を行ったところ、計量期待値のエラーバーが大きく、不十分な精度しか得られなかった。これは、計量部分の局所表現が理想的な解に対しても一定値とならないことに起因しており、期待値間の比として値を得る IORA 法は不適と思われる。一方、FORA 法の Hamiltonian は運動量演算子と位置演算子が交互に並んだ構造を持ち、基底関数空間に制限した平均場近似理論では行列の積として構築できる。一方、実空間でのサンプリングに基づく量子モンテカルロ法では、一点の局所エネルギー評価に複数回の数値積分を行うか、近似的な有限基底関数系での行列積を行う、もしくは何らかの近似で ZORA Hamiltonian の両側にかかる項を扱う必要がある。本研究では、FORA Hamiltonian の両側項に古典近似を用いて近似的な ZORA 局所エネルギーの補正として FORA 局所エネルギーを見積もる方法を開発した。より正確な取り扱いをするためには、付加項の局所値に応じて取り扱い方を変更することが考えられる。

## (2)スピン-軌道相互作用の導入検証

スピン-軌道相互作用の効果を計算するために、プログラムの複素波動関数対応を行った。本研究では、二成分近似 Hartree-Fock 波動関数を初期試行関数とする形で、1 電子関数の実部・虚部に共通した基底を用いる展開法を利用した。また、量子モンテカルロ法でのスピン自由度の取扱いについては、スピン軸を含めた  $3(N+1)$ 次元空間でのランダムウォ

ークとして取り扱う手法を利用した。軽原子全電子計算でのテストから、擬ポテンシャルを利用しない場合、スピン-軌道相互作用のエラーが相互作用の期待値と同程度のオーダーとなることが分かった。今回対象として設定した内殻励起現象では、内殻電子をあらわに取り扱う必要があり、単純に全電子計算でのスピン-軌道相互導入を行うのが難しいことが分かった。スピン-軌道相互作用の局所値がある程度の値を持つ領域は狭いため、全空間のサンプリング中に、領域選択的にサンプリングを行うことが有効であると考えられるため、領域選択的サンプリングを行う手法開発が必要になる。

(3)量子モンテカルロ法による内殻励起評価  
内殻励起は、軌道エネルギーの大きな内殻軌道からの励起であるために、低い励起エネルギー状態から解の出る励起状態計算手法では取り扱いにくい。変分モンテカルロ法は、波動方程式が固有値方程式であることに由来し、励起状態の波動関数に対しても、基底状態同様に関数最適化を行うことが可能と考えられる。平均場近似試行関数と相関項の積を用いる変分モンテカルロ法では、相関項に含まれる多数のパラメータの最適化によって波動関数最適化を行うが、通常、高精度な結果を得るためには最適化された関数を利用した拡散モンテカルロ法計算を行う必要がある。量子モンテカルロ法の一種である拡散モンテカルロ法は、原理上では試行関数の節（波動関数が零値を持つ領域）の構造に依存して、同じ節構造を持つ最低エネルギー状態に収束する。波動関数の節構造に関しては、量子モンテカルロ法においても未解明の問題が多いが、本研究では励起状態の節構造が基底状態と明確に異なると仮定し、平均場近似理論の基底状態波動関数の占有状態を変化させ作った励起配置を初期関数として、変分モンテカルロ法、拡散モンテカルロ法が安定した値に収束するかを確認した。一酸化炭素などの軽分子について、いくつかの内殻励起配置を試行した結果、時間刻みを十分に小さくすることで、どちらの手法についても、初期配置に応じて異なるエネルギー期待値に収束することが分かった。これは初期励起配置の節構造が十分に異なり、基底状態やエネルギーの低い励起配置に落ち込んでいかないことを示し、単純な初期励起配置で内殻励起状態を計算できると考えられる。今後の課題として、量子モンテカルロ法の一般的課題でもある、いかにして収束電子状態の特性を判別するか、つまり得られた解がどのような状態に対応しているのかを精密に調べる手法の開発を行う必要がある。

(4)効率的エネルギー微分法の実装  
量子モンテカルロ法でのエネルギーの原子核座標微分を Hellmann-Feynman 項と Pulay 項に分けて実装した。Pulay 項は、基底関数

の核座標依存性による項であり、空間に固定した基底を利用する際には不要である。実際のモンテカルロ法計算においては、初期試行関数として平均場近似計算で得られた分子軌道と Slater 行列式波動関数を用いるために、Pulay 項の考慮が必要になる。Hellmann-Feynman 項の計算については、単純な Coulomb 力の核座標微分形式の局所表現では理論上の分散が無限大になることから、核上における発散を打ち消す付加項を足す zero-variance/zero-bias 手法を用いた実装を行った。これらの項の実装に際して、原子核、X,Y,Z の 3 方向、波動関数に含まれる行列式、ウォーカーといったループ要素がある。本研究では、原子核ループを行列式ループの内側に置き、分子軌道係数、逆行列要素などの複数ループで共通して利用される要素なるべくまとめ、行列・ベクトル積でなく、行列・行列積を利用できるようにし、効率的な数値計算ライブラリを活用できるように留意した実装を行った。

#### 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0件)

[学会発表](計2件)

Y. Nakatsuka, T. Nakajima, “Development of Relativistic quantum Monte Carlo method: Theory and parallel program”, ISTCP-VIII, Budapest, 25 Aug.-1 Sep. 2013. (Poster)

Y. Nakatsuka, “Relativistic extension of quantum Monte Carlo method for atoms and molecules”, 5<sup>th</sup> AICS International Symposium, Kobe, 8 Dec. 2014. (Invited)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中塚 温 (NAKATSUKA, Yutaka)

岐阜大学地域科学部・助教

研究者番号：80591065

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )