

モデル空間量子モンテカルロ法の並列実装といくつかの応用例

神戸大システム情報 大塚勇起、天能精一郎

高精度かつ並列化効率の高い電子状態理論として、配置空間の量子モンテカルロ法がある[1,2]。これらの方法では、Configuration Interaction (CI)係数をウォーカーの密度分布として確率的に表現することによって、配置空間での厳密解であるFull-CI解を、実際の次元数より遥かに少ないメモリ使用量で計算することが可能である。しかしながら、励起状態への適用が困難であること、擬縮重状態のように複数の状態のエネルギーが近接している場合は、負符号問題が顕著となり、収束解が得られないという問題があった。

最近、これらの問題を解決する手法として、モデル空間量子モンテカルロ(Model Space Quantum Monte Carlo (MSQMC))法が提案されている [3]。MSQMC法でのモデル空間は、目的とする状態の主配置から構成され、その他の多数の電子配置からの寄与は、トランスファー行列のサンプリングによって確率的に有効ハミルトニアンの中に含まれる。MSQMC法は、完全縮重や擬縮重を伴う任意の励起状態を計算可能な強力な手法であり、我々はその超並列実装を行うと共に、高励起状態を含む幾つかの応用計算を行っている[4]。

図1に、MSQMC法とFull-CI法によるC₂分子の基底状態と励起状態ポテンシャルカーブの比較を示す。X¹Σ_g⁺, B¹Δ_g, B¹Σ_g⁺状態は、D_{2h}対称性では同じ既約表現に属するが、平衡核間距離から結合解離領域にわたってFull-CI法の結果を精度よく再現していることが分かる。

当日は、アルゴリズムの詳しい説明と、Cr₂や高いエネルギー領域のイオン化状態への応用例を紹介する予定である。

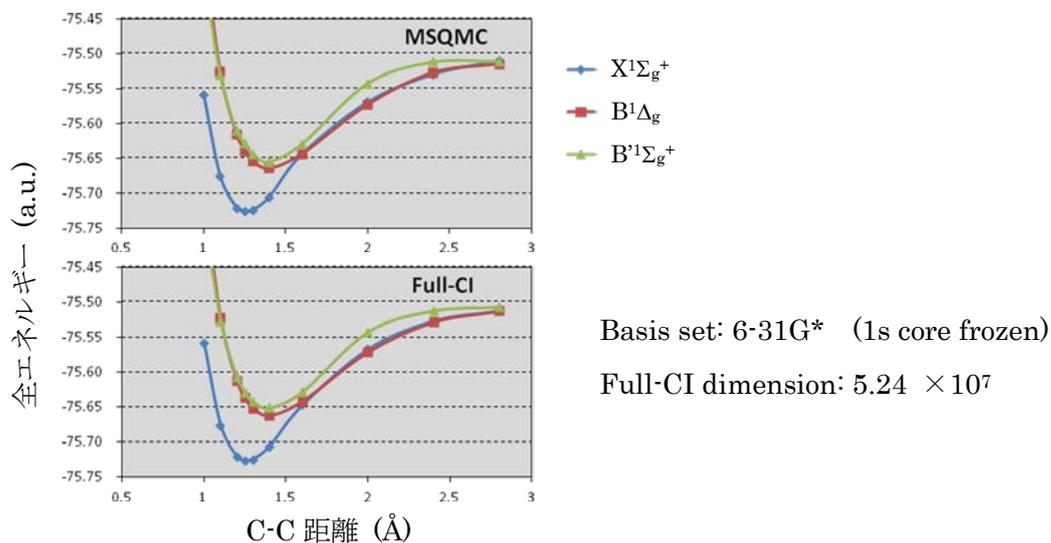


図1. MSQMC法とFull-CI法によるC₂分子のポテンシャルカーブの比較

- [1] Y. Ohtsuka and S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.*, 463, 431, (2008).
- [2] G.H. Booth, A.J.W. Thom and A. Alavi, *J. Chem. Phys.*, 131, 054106, (2009).
- [3] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, 138, 164126, (2013).
- [4] Ohtsuka, Ten-no, in preparation