

Title	量子モンテカルロ法による第一原理計算
Author(s)	前園, 涼
Citation	固体物理, 39(11): 779-790
Issue Date	2004
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/12073
Rights	Copyright © 2004 アグネ技術センター. 前園 涼, 固体物理, 39(11), 2004, pp.779-790. 本著作物は著作権者であるアグネ技術センターの許可のもとに掲載するものです。
Description	

II. 局所密度近似(LDA)を超える新しい計算手法の開発とその応用

II-8

量子モンテカルロ法による第一原理計算

物質・材料研究機構 前園 涼

§1 はじめに

電子物性における多体効果の研究は伝統ある基礎的課題であり、模型計算による定性的理論や、密度汎関数法に基づく定量的理論の他、量子化学でも十分に成熟した研究分野をなしている。この問題は、究極的には核や電子を含んだ第一原理の多体シュレーディンガ方程式に取り組みばよいが、それは一般的には不可能なため、ジェリウム模型に落とした電子系の多体摂動論に基づく定量的研究や、ハバード模型等の格子模型に基づく定性的研究が発展した。60年代になると、相関多体系を形式上の一体問題に厳密に射影できる枠組みが保証され(密度汎関数理論)、これに基づく方法論が、いわゆる第一原理計算分野の主戦略として進展した。一方、量子化学の分野は、原子・分子といった比較的少数の電子系を念頭に置き、第一原理の多体シュレーディンガ方程式をなるべく正確に取り扱うことに専念した。固体周期系のような大粒子系を対象として正攻法を断念した固体物理学分野とは対照的である。

取り扱う対象が整理すれば、多体波動関数 $\Phi(r_1, \dots, r_N)$ をそのまま取り扱うのが量子化学手法であり、系の電荷密度 $n(r)$ を

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(r)|^2$$

と与えるような(形式的な一体問題の)軌道関数 $\{\psi_j(r)\}$ を扱うのが密度汎関数法である。いずれも第一原理計算に分類されよう。一方、定性的な模型理論では、場の演算子 $\psi^\dagger(r)$ を扱うため、この分野の研究者はあまり多体波動関数自体を考える機会はないが、これは3次元空間の物理を3N次元中の $\Phi(r_1, \dots, r_N)$ で記述する「気持ち悪さ」を嫌い、理論物理学が古い時期に量子力学から場の量子論に移行したという事情があるのだろう。

定性的模型理論は、着目する要因に的を絞る問題を単純化した上で物性機構を推察するが、第一原理計算では、イオンコアまで含んだ第一原理多体シュレーディンガ方程式により定量的検証を行う。数多くの理論手法名称が次々と話題にのぼる今日においては種々の理論学説を比較検討したり、実験・理論の研究協力を構築する上で、こうした大雑把な階層性を今一度認識しておくことは重要かと思われる。

本稿で扱う拡散モンテカルロ法は、時間発展計算により基底状態など狙った状態への射影演算を繰り返して精度を上げていくというもので、その正攻法故、いわゆる電子相関を扱う上で最も精度の高い手法と位置づけられる。拡散モンテカルロ法の発想は、模型計算、第一原理計算ともに適用されるが、本稿では後者の第一原理拡散モンテカルロ法について述べる。なお、模型計算分野では特にグリーン関数モンテカルロ法という呼称が知られているが本質的には同じ手法である。第一原理計算分野について言えば、 $(\hat{L}-E)^{-1}$ 型の射影演算をそのまま扱うものをグリーン関数モンテカルロ法と呼び、

$$(\hat{L}-E)^{-1} = \int_0^\infty d\tau \cdot e^{-\tau(\hat{L}-E)} \quad (1)$$

を用いてタイムステップ近似して、 $e^{-\delta\tau(\hat{L}-E)}$ 型の射影演算の繰り返しとして扱うものを拡散モンテカルロ法と呼び慣わしている^{1,2)}。

§2 第一原理モンテカルロ法

2.1 変分モンテカルロ法

本稿で扱う第一原理量子モンテカルロ法は、多体波動関数 $\Phi(r_1, \dots, r_N)$ を直接扱うという意味で量子化学的手法といえる。以後、 $\mathbf{R} = (r_1, \dots, r_N)$

と書くと、基底エネルギーは、

$$E = \frac{\int d\mathbf{R} \cdot \Phi^*(\mathbf{R}) \cdot \hat{H}\Phi(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \cdot \Phi^*(\mathbf{R}) \cdot \Phi(\mathbf{R})} = \frac{\int d\mathbf{R} \cdot |\Phi(\mathbf{R})|^2 \cdot \Phi^{-1}(\mathbf{R}) \hat{H}\Phi(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \cdot |\Phi(\mathbf{R})|^2} \equiv \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \quad (2)$$

と書けるので、局所エネルギーと呼ばれる $E_L(\mathbf{R}) \equiv \Phi^{-1}(\mathbf{R}) \hat{H}\Phi(\mathbf{R})$ をモンテカルロ法により多次元配位空間 $\{\mathbf{R}\}$ 上で統計平均すればエネルギーを計算することができる。算出したエネルギー値を比較して安定な格子構造や磁気構造を予見したり、異なる電子状態のエネルギー差から結合エネルギー、凝集エネルギー、イオン化エネルギー、電子親和エネルギーといった諸量を計算することができる*1。問題は未知の多体波動関数 $\Phi(\mathbf{R})$ をいかに設定するかということであるが、パラメタ群 α を含んだ何らかの試行関数 $\Psi_T(\mathbf{R}; \alpha)$ を仮定し、変分原理に基づいて $E_{VMC} = \langle \Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T \rangle$ を α について最適化するのが変分モンテカルロ法である。試行関数としては、非制限ハートリー・フォック法や密度汎関数法で得られた第一原理計算の軌道関数 $\{\psi_i(r)\}$ からスレーター行列式を数値的に構成し、これにジャストロ因子を付与したスレーター・ジャストロ型試行関数

$$\Psi_T(\mathbf{R}; \alpha) = \exp[J(\mathbf{R}; \alpha)] \cdot \text{Det}\{\psi_i(r_j)\} \quad (3)$$

を用いるのがオーソドックスな手法である。

2.2 拡散モンテカルロ法の原理

変分モンテカルロ法の精度は選定した試行関数の質で規定される。基底状態計算における試行関数の拙さとは、見方を変えれば、試行関数に混在する励起状態の「雑成分」によるものと言える。この雑成分を何らかの方法で濾し取ることができれば、より正確な基底状態の記述を実現できるだろう。選定した試行関数 $\Psi_{\text{init}}(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R} | \Psi_{\text{init}} \rangle$ を初期値とした波動関数の時間発展を考えると、系の基底状態(励起状態)を $\Phi_0(\{\Phi_j\})$ として、

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \Phi_0(\mathbf{R}) \cdot \langle \Phi_0 | \Psi_{\text{init}} \rangle \cdot e^{-E_0 \cdot (it)} + \sum_{j=1} \Phi_j(\mathbf{R}) \cdot e^{-E_j \cdot (it)} \cdot \langle \Phi_j | \Psi_{\text{init}} \rangle \quad (4)$$

と書ける。ここで実時間を虚時間に置き換え、エネルギー・オフセット E_T を設けると、

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = \Phi_0(\mathbf{R}) \cdot \langle \Phi_0 | \Psi_{\text{init}} \rangle \cdot e^{-(E_0 - E_T) \cdot \tau} + \sum_{j=1} \Phi_j(\mathbf{R}) \cdot e^{-(E_j - E_T) \cdot \tau} \cdot \langle \Phi_j | \Psi_{\text{init}} \rangle \quad (5)$$

となり、 $E_j > E_T$ なる成分を減衰させて濾し取ることが可能になる。後述するように、何らかの方法で $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ の「大きさ」をモニタし、発散も減衰もしないように E_T を調整して時間発展を収束させることができれば、 E_T の収束先は E_0 に一致し基底エネルギーが得られることになる。これが拡散モンテカルロ法の基本的発想である。(5)の時間発展は、虚時間多体シュレーディンガ方程式

$$-\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = \left(-\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 + V(\mathbf{R}) - E_T \right) \Psi(\mathbf{R}, \tau) = H \cdot \Psi(\mathbf{R}, \tau) \quad (6)$$

で記述できるので、この時間発展シミュレーションを何らかの方法で実装できれば上記の発想を実現できる。(6)式は $V(\mathbf{R})=0$ (自由粒子)の場合、古典的拡散方程式と類似の形をしており、これが拡散モンテカルロ法(DMC法; Diffusion Monte Carlo method)の名称の由来である。

なお、重要な点として、拡散モンテカルロ法の原理自体は基底状態計算に限定されるものではないことを指摘しておく: 基底状態と直交する初期関数 Ψ_{init} を採用すれば、(5)式において $\langle \Phi_0 | \Psi_{\text{init}} \rangle = 0$ となり、第一励起状態 $\langle \Phi_1 | \Psi_{\text{init}} \rangle$ の項が第1項に置き換わる。この場合には、 E_T の調整によって、第一励起状態のエネルギーが得られる。励起状態計算の可能性を原理的には排除していない点は密度汎関数法とは対照的である。原子など、状態の対称性をLS多重項などで明確に区別できる場合には、基底状態と直交することが明らかな Ψ_{init} を構成することが現実的に可能であり、励起状態計算の運用は比較的容易とされる。

*1 モンテカルロ法では、この他に電荷密度や対分佈関数も計算することができる。

2.3 拡散モンテカルロ法の実装(概観)

(6)式の実装には古典論との類推を利用する。古典的拡散問題には互いに等価な2通りの記述法, すなわち, 粒子位置に着目した記述(ランジュバン方程式)と, 粒子分布に着目した記述(フォッカー・プラック方程式)とがある: 平均値 μ , 分散 σ^2 の N 成分ガウス分布確率変数を $\chi_{\text{Gauss}}^{(N)}[\mu, \sigma^2]$ と書くとき, 外力 $F_j(x)$, 拡散係数 D のランジュバン方程式によって

$$x_j(\tau + \delta\tau) = x_j(\tau) + D \cdot F_j(x) \cdot \delta\tau + \chi_{\text{Gauss}}^{(3)}[0, 2D\delta\tau] \quad (7)$$

とドライブされる各粒子位置 $\{x_j(t)\}$ は, 時間発展する分布ヒストグラム $\rho(x, t)$ を構成するが, その時間発展はフォッカー・プラック方程式

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \sum_j D \cdot \nabla_j \cdot [\nabla_j - F_j(x)] \cdot \rho(x, t) \quad (8)$$

に従う。ここで, 3次元空間上の $\rho(x, t)$ を多次元空間上の $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ に形式的に拡張すれば, 多次元ランジュバン方程式でドライブされる形式的な分布関数 $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ に対して, これをヒストグラムとして与えるような多次元ウォーカー $\{\mathbf{R}_j(\tau)\}$ の時間発展を, (7)と(8)との対応関係を辿って得ることができる。すなわち, N 個の自由粒子に対する虚時間シュレーディンガー方程式

$$-\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{R}, \tau) \quad (9)$$

の時間発展 $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ を,

$$\mathbf{R}_j(\tau + \delta\tau) = \mathbf{R}_j(\tau) + \chi_{\text{Gauss}}^{(3N)}[0, \delta\tau] \quad (10)$$

に従って時間発展する $3N$ 次元空間中のウォーカーのヒストグラムとして捉えようという発想である。ただし, 添字 j は, 考察する量子系の粒子数をカウントするインデックス((9)式の添字 i)とは無関係で, ヒストグラムの分解能を規定するウォーカー数に関するインデックスであり, 多いほど精度が良い。

有限のポテンシャルがある場合には, (6)式はフォッカー・プラック方程式の形から逸脱するので上記の類推を直接に用いることはできないが, 時間刻み $\delta\tau$ を細かく刻むことで以下のように自由粒子の実装を援用する。その前準備として, (10)の実装を遷移振幅という言葉で捉え直すこと

から始める: (6)式は, 遷移振幅の形式で

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{R}, \tau) &= \int d\mathbf{R}_0 \cdot \langle \mathbf{R} | e^{-\tau H} | \mathbf{R}_0 \rangle \cdot \Psi(\mathbf{R}_0, 0) \\ &\equiv \int d\mathbf{R}_0 \cdot P(\mathbf{R}, \tau; \mathbf{R}_0) \cdot \Psi(\mathbf{R}_0, 0) \end{aligned} \quad (11)$$

と表現できるが, (10)式は自由粒子 ($H=T$, T は運動エネルギー)の遷移振幅

$$P_0(\mathbf{R}', \tau; \mathbf{R}) = \langle \mathbf{R}' | e^{-\tau T} | \mathbf{R} \rangle \quad (12)$$

をヒストグラムの変化として実装していることに対応する。有限のポテンシャルがある場合には, 鈴木・トロッター公式により, 十分短い時間刻みに対して遷移振幅を

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}', \delta\tau; \mathbf{R}) &= \langle \mathbf{R}' | e^{-\delta\tau (T + V(\mathbf{R}') - E_T) - E_T} | \mathbf{R} \rangle \\ &\approx \exp \left[-\frac{V(\mathbf{R}') + V(\mathbf{R}) - 2E_T}{2} \cdot \delta\tau \right] \\ &\quad \times \langle \mathbf{R}' | e^{-\tau T} | \mathbf{R} \rangle = P_T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \cdot P_0 \end{aligned} \quad (13)$$

と評価することができる。これに対応するウォーカーの拡散は

1. ウォーカーを $\mathbf{R}'_j = \mathbf{R}_j + \chi_{\text{Gauss}}^{(3N)}[0, \delta\tau]$ として拡散させ (P_0 に対応),
2. そのような遷移 $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'$ に対して重み $P_T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ を付与する。

という手順で実装できる。(6)式による $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ の時間発展は, したがって, この手順で時間発展する多次元ウォーカー拡散の分布ヒストグラムとして再現できそうである。

2.4 拡散モンテカルロ法の実装(詳細事項)

2.4.1 節固定近似

分布関数をウォーカーのヒストグラムに見立てるという着想は, 古典粒子など正定値の分布関数に対しては問題ないが, 量子系の波動関数は, 値の正負のみならず, 一般には実・虚部までを持ち, これをどうヒストグラムに表現するかという問題に遭遇する。特に実・虚部の処理はモンテカルロ法を外場の絡む問題に適用する際の障害であって, その取り扱い近年, 精力的に模索されつつある話題の一つである³⁾。時間反転対称性で波動関数を実数化できる場合には, 値の正負の処理

(負符号問題)のみを考えればよい。素朴な策として正負2成分に対応する各々のヒストグラムを扱えば良さそうであるが、素朴な実装ではノイズが多く実用に向かない^{*)}。そこで多体波動関数の節の位置を仮定して空間を節線で分割し、各分割領域での正定値分布をヒストグラムで扱うという策(節固定近似)がオーソドックスな手段として用いられる。特にフェルミオンの基底状態に対しては各領域がすべて等価となるため(タイリング定理)、ウォーカーが一つの領域内でのみ拡散するように実装できる。仮定する節としては通常、量子化学計算や密度汎関数計算による軌道関数でスレータ行列式を構成し、その節を用いる。

2.4.2 ブランチング

(13)式に現れた重み $P_V(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ を個々のウォーカーの遷移経路に付随させて蓄積する代わりに、遷移先でのウォーカー個数を

$$M(\mathbf{R}') = \text{Int}[P_V(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') + \eta] \quad (14)$$

(η は $[0, 1]$ 区間の一様確率変数)に従って生成・消滅させるという方策(ブランチング)で置き換えて計算コストを減じることができる^{*)}。この実装では、ポテンシャルの高い(低い)領域でウォーカーが消滅(生成)することになり波動関数の振幅が抑えられる(増大する)。このように拡散モンテカルロ法では、時間発展に従って、波動関数の振幅が、より低いエネルギー領域に重みを持つよう自己調整される。仮定した節の位置が厳密解の節と一致していれば、振幅は厳密解のそれに収束し(数値的厳密解)、基底状態に対しては、節の拙さに関して変分原理が成り立つ。ウォーカーのヒストグラムが波動関数の振幅に対応するので、(5)式に現れた波動関数の発散・減衰は、ウォーカーの全人口としてモニターできる。すなわち、全ウォーカー数を一定に保つように E_T を調整しながら計算を進めることで、 E_T は厳密な基底エネルギーに向かって収束する。

2.4.3 インポートランス・サンプリング

§2.3に述べた実装は多体波動関数 $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ 自身の時間発展を追う形式であるが、(13)式に現れた重み $P_V(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ には生のポテンシャルが含まれ、これが激しく空間変動するため計算の安定性が悪

い。重みに現れるエネルギーとして空間変動の穏やかなものを採用したいが、変分モンテカルロ法に登場した局所エネルギー $E_L(\mathbf{R}) = \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \cdot H \cdot \Psi_T(\mathbf{R})$ は、試行関数 $\Psi_T(\mathbf{R})$ が厳密なものであれば空間一様となる性質をもつため(零分散性)、この用途に好都合である。そこで、何らかの方法でこの試行関数を準備した上で、 $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ の代わりに、射影 $f(\mathbf{R}, \tau) = Y(\mathbf{R}) \cdot \Psi(\mathbf{R}, \tau)$ の時間発展を考え、その重みに

$$\begin{aligned} \tilde{P}_V(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \\ = \exp \left[- \frac{E_L(\mathbf{R}') + E_L(\mathbf{R}) - 2E_T}{2} \cdot \delta\tau \right] \end{aligned} \quad (15)$$

が現れるように、 $Y(\mathbf{R})$ の形を模索してやると、

$$f(\mathbf{R}, \tau) = \Psi_T(\mathbf{R}) \cdot \Psi(\mathbf{R}, \tau) \quad (16)$$

と選べばよいことがわかる^{*)}。すなわち、 $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ の代わりに $f(\mathbf{R}, \tau)$ のヒストグラムを考えることにすれば、ウォーカーは(15)式の重みで遷移する。この射影によって、 $V(\mathbf{R}) = 0$ の場合の $f(\mathbf{R}, \tau)$ のドライブ方程式は外力項

$$v_D(\mathbf{R}) = \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \nabla \Psi_T(\mathbf{R}) \quad (17)$$

(ただし、 $\nabla \equiv (\partial_1, \dots, \partial_{3N})$) を伴ったフォッカー・プランク方程式の形に整理される(射影で「空間」が歪むことにより「流れ」が生じる)。 $f(\mathbf{R}, \tau)$ のヒストグラムは、したがって、

$$\mathbf{R}'_j = \mathbf{R}_j + \chi_{\text{Gauss}}^{(3N)}[\{0, \delta\tau\} + v_D(\mathbf{R}_j)] \cdot \delta\tau \quad (18)$$

で拡散し、 $M(\mathbf{R}') = \text{Int}[\tilde{P}_V(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') + \eta]$ で生成消滅するウォーカーの分布として得られることになる。 $\Psi_T(\mathbf{R}) \cdot \Psi(\mathbf{R}, \tau)$ の時間発展などを唐突に持ち出されると若干混乱するが、元の問題意識に戻れば、(5)式の時間発展をウォーカー数の減衰・発散として監視するのに、 $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ のヒストグラムに投影するか、 $f(\mathbf{R}, \tau)$ のヒストグラムに投影するかどうかの違いである。 $f(\mathbf{R}, \tau)$ の分布を与えるウォーカー数を一定に保つようにシミュレーションを進めれば、 E_T は同じく厳密な基底エネル

^{*)} 一方、重み $P_V(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ を付随させて蓄積する方策も実装されており、これは weighted DMC と称される。

^{*)} ただし、ハミルトニアンに擬ポテンシャルのような非局所ポテンシャルを含む場合には、 $\Psi_T(\mathbf{R})$ が真の波動関数に十分近い場合にのみ成立する近似(局所近似)を設ける必要がある。

ギーに向かって収束する。\$\Psi_T(\mathbf{R})\$には通常、拡散モンテカルロ計算の試行節を与える試行関数があるまま用いられ、ガイド関数と称される。\$f(\mathbf{R}, \tau)\$の時間発展を追う形式は、インポートانس・サンプリングの方法と呼ばれる。

なお、\$M(\mathbf{R}') = \text{Int}[\tilde{P}_T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') + \eta]\$による生成・消滅でも、persistent configurationsと呼ばれる深刻な計算不安定性を生じるため、これを回避するために、実際の計算コードでは更なる変形\$\tilde{P}_T \rightarrow \tilde{P}_T'\$が用いられる²⁾。

2.4.4 エスティメータ

原理的な実装では、§2.2に述べたように調整値\$E_T\$の収束先をもってエネルギーを算定するが(これをgrowth estimatorによる算定と呼ぶ)、インポートانس・サンプリングを用いると、ガイド関数\$\Psi_T\$を用いて一見、変分モンテカルロ法と同じように

$$E_0^{\text{DMC}}(\tau) = \langle \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R}) \rangle_f$$

$$= \frac{\int d\mathbf{R} \cdot f(\mathbf{R}, \tau) \cdot \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \cdot f(\mathbf{R}, \tau)} \quad (19)$$

のステップ平均として基底エネルギーを算定することができる。ただし、\$\langle \dots \rangle_f\$と記したのは、\$f(\mathbf{R}, \tau)\$の分布でサンプリングを行うことを意味している：\$f(\mathbf{R}, \tau)\$を代入すれば、(19)式は

$$E_0^{\text{DMC}}(\tau) = \frac{\int d\mathbf{R} \cdot \Psi(\mathbf{R}, \tau) \cdot \hat{H} \Psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \cdot \Psi(\mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R})} \quad (20)$$

となるが、十分な収束の後に\$\Psi(\mathbf{R}, \tau)\$がハミルトニアン固有関数となると期待されれば、\$\Psi(\mathbf{R}, \tau \rightarrow \infty) \cdot \hat{H} \approx \Psi(\mathbf{R}, \tau \rightarrow \infty) \cdot E_0\$とできるので^{*4}、\$E_0^{\text{DMC}}(\tau)\$のステップ平均として基底エネルギー\$E_0\$をはじき出すことができる。一般に、

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{mixed}} = \langle \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{O} \Psi_T(\mathbf{R}) \rangle_f$$

$$= \frac{\int d\mathbf{R} \cdot \Psi(\mathbf{R}, \tau) \cdot \hat{O} \Psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \cdot \Psi(\mathbf{R}, \tau) \Psi_T(\mathbf{R})} \quad (21)$$

をmixed estimatorと呼ぶが、\$\hat{O}\$がハミルトニアン

と交換するエルミート演算子であれば上記と同じ論法で、拡散モンテカルロ法により物理量の精密な算定値を与える。Growth estimatorは全エネルギー値の算定にしか使えないが³⁾、mixed estimatorは一般の演算子に拡張できる。なお、エルミートでない演算子に対しては、\$\Psi_T(\mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{R}, \tau) + \Delta\$を用いた変分モンテカルロ法による算定値\$\langle O \rangle_{\text{VMC}}\$と組み合わせることで、

$$2\langle \hat{O} \rangle_{\text{mixed}} - \langle \hat{O} \rangle_{\text{VMC}}$$

$$= \frac{\langle \{\Psi(\mathbf{R}, \tau) | \hat{O} | \Psi(\mathbf{R}, \tau)\rangle}{\langle \Psi(\mathbf{R}, \tau) | \Psi(\mathbf{R}, \tau)\rangle} + O(\Delta^2)} \quad (22)$$

となることが示されるので、extrapolated estimatorと呼ばれる

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{extrapolated}} \equiv 2\langle \hat{O} \rangle_{\text{mixed}} - \langle \hat{O} \rangle_{\text{VMC}} \quad (23)$$

を評価値として採用する。

拡散モンテカルロ法シミュレーションで直接計算している量はmixed estimatorである。時間に依存する\$\Psi(\mathbf{R}, \tau)\$を扱っているにもかかわらず、その時間依存性はサンプリングに陽に顔を出さずに済む点が巧妙である。計算は、したがって、各モンテカルロ・ステップにおいて

$$\Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{O} \Psi_T(\mathbf{R})$$

$$= \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{O}_{\text{local}} \Psi_T(\mathbf{R})$$

$$+ \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{O}_{\text{differential}} \Psi_T(\mathbf{R})$$

$$+ \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{O}_{\text{non-local}} \Psi_T(\mathbf{R}) \quad (24)$$

といった量を評価することとなる。座標のみで決まる局所演算子は、

$$\Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{O}_{\text{local}} \Psi_T(\mathbf{R}) = O_{\text{local}}(\mathbf{R}) \quad (25)$$

という\$c\$数評価に帰着する。運動エネルギーのように微分演算子を含む項は、(3)のようなスレータ・ジャストロ型関数を仮定する限りにおいて各軌道関数への微分操作\$\{\nabla \psi_i(\mathbf{r})\}\$の評価に帰着する。これらは基底関数系の解析的性質なり数値微分なりで評価して、これを再びスレータ行列式様のものに組み上げて評価する。部分波展開された擬ポテンシャルなど

$$\hat{O}_{\text{non-local}}(\mathbf{R}) = \sum_j \hat{O}_{\text{non-local}}(|r_j|)$$

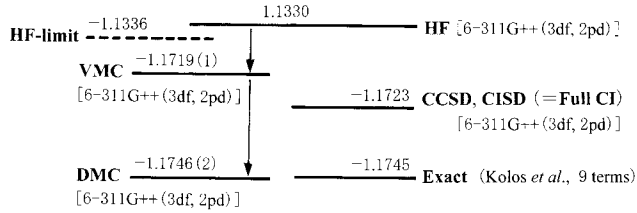
$$= \sum_j \sum_l O_{\text{non-local}}^{(l)}(|r_j|) \cdot \langle l | \quad (26)$$

と書けるような非局所演算子に対しては、

*4) \$\Psi(\mathbf{R}, \tau)\$が実関数で構成できることを前提とし、ハミルトニアンのエルミート性を用いた。

第1図

水素分子の基底エネルギーの評価(本郷研太氏の計算による). Exactと記されている値は文献³⁾.



$$\begin{aligned} & \Psi_T^{-1}(\mathbf{R}) \hat{O}_{\text{non-local}} \Psi_T(\mathbf{R}) \\ &= \frac{2l+1}{4\pi} \sum_l \sum_l O_{\text{non-local}}^{(l)}(|r_i|) \\ & \quad \times \int_{\Omega} d\Omega'_i \cdot P_l(\cos \theta'_i) \cdot \frac{\Psi_T(r_1, \dots, r'_i, \dots, r_N)}{\Psi_T(r_1, \dots, r'_i, \dots, r_N)} \end{aligned} \quad (27)$$

の球面積分を数値的に評価する(l は角運動量子数, $P_l(t)$ はルジャンドル関数).

§3 運用の実際

3.1 試行節の生成

節固定近似拡散モンテカルロ法では試行節を与えるガイド関数が必要であり, これは通常, 分子軌道法や密度汎関数法といった従来法で生成する³²⁾. 節固定近似では, したがって, 従来法による節の記述を超えることはできないが, 振幅自由度については, 所与の節に対する最低エネルギー状態に自己修復することが保証される. たとえば, 水素分子は多体波動関数に節がない問題として知られているが, この場合には, 拡散モンテカルロ法による振幅の自己修復で, 基底エネルギーは厳密値に到達する(第1図). ハートリー・フォック法(HF)とハートリー・フォック限界(HF-limit)とのエネルギー差は基底関数系(6-311G++(3df, 2pd))の分解能精度の指標となる. 変分モンテカルロ法(VMC)のジャストロ因子で描き出せる相関エネルギーが全体の93.5%, 配置間相互作用法に基づいた量子化学的手法(CCSD, CISD)で描き出せるのが94.5%である. 特に, このケースでは配置間相互作用法が関数空間を完全に展開するので, 残りの5.5%は基底関数系の分解能で描き切れない振幅の誤差(カスプなど)に帰される. ところが同じ基底関数系で生成したガイド関数に拡散モンテカルロ法(DMC)の時間発展を施せば振幅は自己修復して全相関エネルギーを描き出

す. 量子化学的手法だけで高精度を達成するには基底関数系のみならず一般には活性空間の選択や収束計算の手順など相当の熟練を要する. また変分モンテカルロ法の場合にも, 周期系, 孤立系各々の特質に応じたジャストロ関数の設定に熟練が必要で, かつ, そこに含まれる多くのパラメタを最適化するという煩雑さがある. これに対して拡散モンテカルロ法では, ジャストロ因子は計算の安定化と収束の加速という補助的役割のみとなるため³³⁾, ユニバーサルな関数形を用いて適度に最適化しておけばよく, 計算に要する熟練度はずっと少なく済む(対象系にもあまり依存しない)という印象を受ける.

上記の例からわかるように, 節固定近似の第一原理拡散モンテカルロ法に限れば, これは独立した計算手法というよりは, 従来法に接続して振幅自由度に磨きを掛ける「後段フィルタ」と捉える方がわかり易い. 従来法の問題, 特に固体周期系に対して密度汎関数法が局所密度近似で破綻するような問題に対しても, もし破綻の根元がカスプなど振幅記述の拙さにあるのならば, DMC 後段フィルタによって破綻が解消する可能性もある. 問題を振幅と節の自由度を切り分けた上で, 節固定近似で克服できない節自由度の拙さをいかに見積もるかというのが残された問題といえる. 量子化学計算が可能な孤立系であれば, シングル・デターミナント, マルチ・デターミナント各々の与える試行節で拡散モンテカルロ計算の結果を比較して, これを推し量るといったことが考えられるし, このようなことが困難な固体周期系に対しては, たとえば, LDA, GGA, B3LYP, … といった異なる交換相関ポテンシャルで試行節を生成し,

³³⁾ ただし, ハミルトニアンと交換しない演算子の期待値に対しては, mixed estimatorにジャストロ関数の質が陽に影響する.

後段の計算結果を比較することで各試行節の一長一短を見積もるといことがなされる。もちろん節固定近似そのものを超えるような手法の模索も世界中で進められている。

3.2 擬ポテンシャル

試行節生成に関連して擬ポテンシャルの生成に関する問題にも触れておく。現在普及している拡散モンテカルロ法コードは全電子計算、擬ポテンシャル計算共に扱うことができるが³²⁾、後者ではモンテカルロ法に適した擬ポテンシャルを独自に生成する必要が指摘されている。第一原理計算の擬ポテンシャルとしては、密度汎関数法用途の擬ポテンシャルの他に、量子化学計算用の擬ポテンシャルが普及していて、いずれも拡散モンテカルロ計算に用いることができるが、経験的に前者は精度が悪く、後者では原点の発散が計算の不安定性を引き起こすことが問題となる。そこで、原点に特異性を持たないような擬ポテンシャルをディラック・フォック法などで独自生成する努力がなされている^{6,7)}。

3.3 計算結果の評価

結果の質には当然、種々の要因が影響するが、統計量としての数値を眺めていても、これらを切り分けることはできない。そこで、種々の注意深い検証手順が確立されている：統計計算自体のレベルでは疑似乱数による相関サンプリングの影響がある。これを除去するために、統計誤差はブロッキング処理¹⁾を行って算出し、サンプリングの相関時間を注意深くモニタして計算される。拡散モンテカルロ法の枠組み自体のレベルでは、タイム・ステップ誤差(鈴木・トロッター公式の適用に伴う誤差)やポピュレーション・コントロール誤差(ウォーカー数を一定に保つよう計算を実装すると確率過程の基礎論的にバイアスが入り込む²⁾)といった要因がある⁶⁾。これらの影響は原子・分子など規模の小さな系では特に顕著となるため、時間刻みやウォーカー数を違えた計算から外挿曲線を引くなどして注意深く精度を検証する²⁾。試行関数/ガイド関数の質に起因するレベルでは多くの検証手段が存在する。基底関数系自体の質は

ハートリー・フォック計算とハートリー・フォック極限の文献値との比較が一つの指標となる。ジャストロ関数の質は、拡散モンテカルロ法で得られる相関エネルギーのうち変分モンテカルロ法がどの程度の割合を記述するかで議論される。試行関数の質が悪い場合には、1) 局所エネルギーのゆらぎが大きくなる、2) 部分積分の上で等価な、3種の異なる運動エネルギー評価値の一致が悪くなる、3) 全エネルギー値や電荷密度に関して、各種エスティメータ間の一致が悪くなる、4) 擬ポテンシャル計算の場合には、局所近似が悪くなることに起因して、計算結果が局所・非局所分割の仕方に大きく依存してしまうなどといったといった症状が現れるので、これらを注意深く検証する。

周期系を扱う場合には有限サイズ効果が問題となる⁹⁾。現在の計算機能力では価電子数1000個程度が現実的限界となるため、密度汎関数法などに比べ周期境界条件のサイズを大きく取ることができない。小さすぎる周期境界条件下でとりわけ評価が悪くなる電子間相互作用の有限サイズ誤差について触れておく：従来のエワルド和による方法では、ある電子に着目したとき、その近傍にある電子と、その鏡像(近傍にはない)は、同格に扱われてしまうため、本来、近接の電子しか感じないはずの相関交換孔が、遠く離れた電子にも影響を与えてしまう。このアーティファクトを除去するために、着目電子と同じシミュレーションセル内にある電子と、その外にあるものを区別し、前者は $1/r$ の相互作用で評価し、後者をエワルド和で評価するような方法(モデル周期ポテンシャルの方法)が取られる¹⁰⁾。エワルド和によるアーティファクトはセルが十分大きくなれば相対的に消えるので、実際にはエワルド和とモデル周期ポテンシャルの各々で評価したエネルギー値の一致を見て、シミュレーションセルの大きさに関する正当性を議論する^{*7)}。

^{*6)} この問題は、量子スピン系など離散模型に対して拡散モンテカルロ法を適用する際に問題となる基礎論的問題⁸⁾と根を同じくしている。

^{*7)} 究極的には、密度汎関数法のように、サイズ(k 点数)に対するエネルギー値の外挿によって有限サイズ効果除去を検証したいが、エワルド和とモデル周期ポテンシャルの評価値が一致するような大きいサイズで異なるサイズ数点を計算するのは現状の計算コストでは難しい。

§4 研究の現状

4.1 一般的な動向

拡散モンテカルロ法による精密計算自体は古くから電子ガスや金属水素、液体ヘリウムといった計算規模の小さい基礎的問題(断熱近似を超える記述など)に適用されてきたが、計算機能力の著しい進歩と、電子相関という時代の呼び声を追い風に近年、大きな分子や固体周期系といった応用計算に期待が高まりつつある。汎用的な第一原理手法だけに計算対象は原子・分子からクラスター、表面系、固体まで幅広い⁹⁾。また、第一原理計算でなくハバードモデルのような模型計算へも同等の計算手法の適用が進んでいる。以下、計算技法における最近のトピックスを多少駆け足になるが、筆者の知る範囲でのみ触れておく：§2.4.1に触れた従来の節固定近似を超える試みでは、外場の取り扱いを含める拡張³⁾や、符号を担いだウォーカーを扱うフェルミオン・モンテカルロ法と呼ばれる方法論が議論されている¹¹⁾。実数化した多体波動関数の構成については、金属を含め開殻系を扱う際にも問題になる。シミュレーション粒子数(通常、ユニットセル内の価電子数×立方数)で規定されてしまう所与の数だけ占有軌道を埋めていくと、本来、同時に占有されるべき時間反転対 $|k\rangle \leftrightarrow |-k\rangle$ につき、一般的には不対を生じてしまう可能性があり、これをどう処理するかという問題は一般的には未解決である^{12,13)}。シングル・デターミナントの節を改良するという話題では量子化学的なマルチデターミナント手法の他に、バックフロー補正を含める方法が長い歴史を持ち現在でもその適用が議論されている⁹⁾。相対論効果を考慮する事は、その影響が価電子に及ぶような重い系への拡張上不可欠であるが、最近の量子化学では化学的性質への内殻電子の影響が議論され始めていて¹⁴⁾、比較的軽原子から相対論補正を精密に取り扱うような計算が要求され始めている。これに対応して相対論補正¹⁵⁾や重い電子の擬ポテンシャルを扱うような計算コードの開発も着手されつつある。遷移金属列や希土類元素への応用が進めば磁性の問題が興味深いテーマとなるが、磁気秩序の問題を扱うのにノン・コリニアなスピン

配向を含めるような実装も試みられつつある。分子科学における応用も盛んで、この方向では第一原理モンテカルロ法による力の計算¹⁶⁾を実現して分子動力学法に融合する方向や、有限温度、励起状態への拡張が試みられている。§2.4.4ではmixed estimator $\langle \Psi(\tau) | \hat{O} | \Psi_T \rangle$ による算定誤差への手っ取り早い対処策としてextrapolated estimatorが登場したが、この問題に対する、より根本的対処策としてRMC法(Reptation Monte Carlo; ‘Reptation’とは蛇腹が這うような繰り返し動作の意)と呼ばれる実装も進められている¹⁷⁾。ステップ数を固定した1回のweighted DMC計算を一つの経路と捉え、この経路を何度も生成してその経路積分を行う方法で、当然、計算コストは必要となるが、ハミルトニアンと交換しない演算子に対してもpure estimator $\langle \Psi(\tau) | \hat{O} | \Psi(\tau) \rangle$ を計算することが可能となる。また、温度グリーン関数に相当する $\langle A(\tau)A(0) \rangle$ を計算することも可能となるため応答や輸送を扱う糸口も与えている。さらに、この方法ではブランピングを行わないため、ポピュレーション・コントロール誤差も同時に除去できる。方法論的な話題としては、この他、局在軌道によるオーダー N 法を実現する方向性で、最大局在化ワニエ関数を用いた実装¹⁸⁾やスプライン基底¹⁹⁾を用いた実装も進められている³²⁾。

4.2 筆者らによる最近の成果

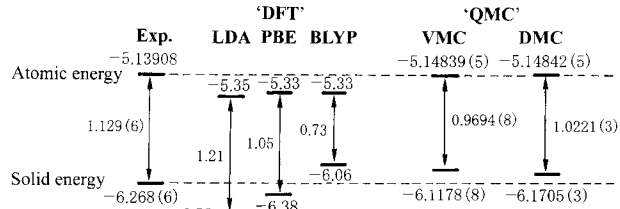
手前味噌で恐縮ではあるが筆者らによる近年の成果について触れておく：計算の高速化で最も期待される方向性として、これまで第一原理拡散モンテカルロ法が進出できなかった固体周期系の適用が挙げられる。第一原理計算のベンチマーク的物質といえるシリコン結晶については既に手掛けられているが²⁰⁾、電子相関の精密評価法たる本手法の特質は、強磁性金属や高温超伝導関連物質といった、いわゆる強相関固体への適用に最も威力を発揮すると期待される。こうした将来を見据え、まず金属周期系のベンチマークとしてナトリウム固体への適用を行い、凝集エネルギーや対分布関数計算などを高い精度で得ることに成功した¹³⁾(第2図)。

第2図

ナトリウム固体の凝集エネルギー¹³⁾.

‘Exp.’は実験値, ‘LDA’, ‘PBE’, ‘BLYP’はそれぞれ異なる相関交換ポテンシャルによる密度汎関数法(‘DFT’)による評価値. ‘VMC’, ‘DMC’は量子モンテカルロ法(‘QMC’)による評価値である. 単位は(eV/atom). 量子モンテカルロ計算

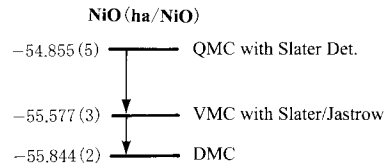
は, GGA法である‘PBE’の試行節を使用しイオンあたり価電子1の擬ポテンシャル計算にて, 8×8×8のシミュレーションセル(8×8×8のk点分割に対応)で行った.



この研究で蓄積した大規模周期系計算の経験と実績を基に, 現在, 強相関固体のベンチマークとしてのNiOへの適用を進めている*8. この研究では, 凝集エネルギーや弾性定数において十分な信頼性を確立した後, 磁気結合強度やバンドギャップといった諸量を取り扱う予定である*9(第3図).

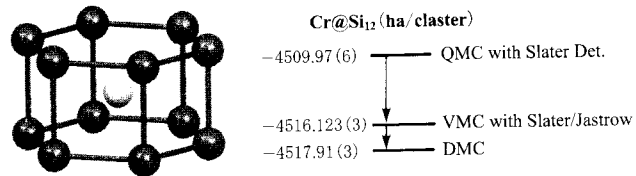
固体周期系の計算は今後, 最も注目される分野ではあるが, 計算コストが非常に高く(64 cpu 並列クラスでも数週間から数ヶ月), 確保できる大規模並列計算機的能力で分野開拓のプライオリティが決まってしまうという側面は否めない. NiOに関するわれわれの最新の結果では, 弾性定数などに信頼できる結果を再現するには, 価電子数にして1024電子程度の規模を要する. わが国の計算機設備は欧州に比べると恵まれているという印象を持っているが, 米国で行われているような128 cpu 以上の並列計算クラスを常時実行できるような計算環境はまだまだ乏しく今後の拡充が期待される.

一方, 周期系の大規模計算を回避して, 小規模な孤立系(といっても分子系としては大規模)で興味深い計算対象を扱うという方策で, ナノ・クラスタの精密計算を手掛けている*10(第4図). ナノ・クラスタ科学では, 対象が人工生成物であることや, 実験的構造同定が難しいなど, 第一原理計算による理論予見の重要性が相対的に大きい, 密度汎関数法では, しば



第3図

NiOに対する基底エネルギー値. 「QMC with Slater Det.」はスレータ行列式のみによる変分モンテカルロ計算. 「VMC with Slater/Jastrow」はジャストロ関数を付してパラメタ最適化した変分モンテカルロ計算で電子相関はジャストロ関数によって部分的に取り込まれる. 「DMC」は拡散モンテカルロ法による計算で, 多体波動関数の振幅自由度が緩和することで更に電子相関が取り込まれる. 基底エネルギー値は高精度化に伴って変分原理に従い低下する. 計算は2×2×2のシミュレーションセル(2×2×2のk点分割に対応)で行ったプレリミナリーなもので, 現在4×4×4にて精密計算が進行中である. 計算は周期系第一原理非制限ハートリー・フォック法による試行節を使用し, NiOあたり価電子16の擬ポテンシャル計算にて行った.



第4図

クロムイオンを内包するシリコンクラスタ Cr@Si₁₂の基底エネルギー値(本郷研太氏の計算による). 「QMC with Slater Det.」などの記法は第3図に同じ. 計算はB3PW91を交換相関ポテンシャルとしたGGA計算による試行節を使用し全電子計算にて行った.

*8 ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所, リチャード・ニーズ教授, マイク・タウラー博士との共同研究.

*9 NiOへの取り組みについては, 変分モンテカルロ法ではあるが第一原理量子モンテカルロ法による田中の先駆的な計算²¹⁾に注目されたい.

*10 東北大金属材料研究所, 川添良幸教授, ビジエイ・クマール教授, 本郷研太氏, 川村博昭博士との共同研究.

第1表

拡散モンテカルロ法による炭素原子のエネルギー。単位は hartree(本郷研太氏の計算による²²⁾)。三重項基底状態における電子間斥力エネルギーはよく知られた解釈とは反して却って高い。ビリアル比は厳密な波動関数に対して2.0となることが要請される。

	三重項基底状態 ($S=1$)	一重項励起状態 ($S=0$)
全エネルギー	-37.8267(4)	-37.7623(6)
運動エネルギー	37.811(26)	37.763(41)
電子間斥力エネルギー	12.538(6)	12.464(9)
電子・核引力エネルギー	-88.231(29)	-88.062(45)
ビリアル比	2.002(2)	2.002(2)

しばしば使用する相関交換ポテンシャルによって予見に食い違いを生じることがある。そこで、異なる相関交換ポテンシャルによる試行節を用いて計算を行い、こうした食い違いが拡散モンテカルロ法による多体波動関数の振幅緩和によってどの程度解消するかなどに興味を持って研究を進めている。

また電子相関の精密評価を活かして、よく知られた事実の再検証も行っている：フントの第一法則は、原子などにおいて「基底状態の電子配置はスピン量子数 S をなるべく大きく取るように実現している」という経験事実を説明する法則であるが、その解釈を炭素原子の精密計算から再検討した²²⁾。物性物理分野で広く浸透している解釈は「スピンを揃えることでなるべく避け合いを大きくして電子間相互作用を安定化するようフント第一法則が実現する」とするもので、その起源はスレータによる、軌道関数を固定した HF 計算結果の解釈に端を発している²³⁾。この解釈はランダウの有名な教科書²⁴⁾をはじめ、数ある権威ある書物で採用されているためか、恐らく今日でもほとんど常識的の真実のごとく認識されているが、一方で、より精密な量子化学計算を行えば行くほどスレータの解釈に反して、 S の大きな基底状態で電子間相互作用はむしろ損をしているという事実も、70年代より量子化学者達の間では知られていた^{25~29)}。そこでは、 S の大きな基底状態は電子間相互作用ではなく電子・核の引力をより安定化して実現する。スレータの解釈が覆る理由は、スピン状態に応じて軌道関数が緩和できるよう取り扱ったことによる。このような自由度を固定するスレータの取り扱いでは、運動エネルギーがスピン状態によらず固定されてしまうためビリアル定理の要請に反してしまい、相互作用エネルギーの安定化を起源とするような物性機構解釈の判断材料

としては危険をはらむ。こうした量子化学的な認識は、しかしながら、LCAO 的な取り扱いで定性的理解に成功を取ってきた固体物理学分野には、風土的に浸透しづらかったという事情もあるのだろう。また、「電子・核引力の安定化による解釈(ポイドによる解釈^{30,31)}で、レス・スクリーニング機構と称される)」は、スレータ解釈より一段話が込み入るため、そのような解釈は、第一原理計算手法における電子相関の近似レベルにも依存するのではないかという懐疑もあり^{*1)}、量子化学分野でも、その後あまり顧みられることもなかった。電子相関の高精度評価を配置間相互作用法などで行おうとすれば、計算コストもさることながら、 LS 多重項の高度な対称性を保ちつつ項展開を実行することが非常に煩雑となる。そこで、この問題に第一原理拡散モンテカルロ法を適用し検証した結果、レス・スクリーニング機構は電子相関をより正確に扱った結果においても成立することが示された(第1表)。

4.3 計算規模の現状

計算コードやコストの現状は、よく質問を受ける事項であるので、ここに述べておく。計算コードに関しては昨今の標準化、パッケージ化の時流もあり、欧米のいくつかのグループが各々の数値的取り扱いのノウハウを基盤として大規模汎用コードの構築に取り組んでいる(これらのコードは開発者に申し出れば恐らく無償で配布される)。以下、筆者が扱っている「CASINO」³²⁾ というコー

*1) 実際、原子に関して運動エネルギーやポテンシャルエネルギー各項を信頼できる精度で報告している論文はハートリー・フォック近似のレベルまでしか見当たらない。配置間相互作用法による報告例もあるが結果はビリアル定理の要請に抵触している。

ドに関しての記述となるが、コードは「GAUSSIAN03」程度の完成度を目標に開発されており、コンパイルや実行の機種依存性をユーザが意識せずに使えるよう外回りのスクリプトを含めてパッケージ化され保守されている。計算対象や手法も汎用的で、周期系/孤立系/電子ガス系、平面波基底/ガウシアン基底、擬ポテンシャル計算/全電子計算といったものを唯一の実行モジュールにて取り扱うことができる。よく「何行くらのコードか?」と訊かれることがあるが、50~60のソースコード群が高度にモジュール化されており何とも答えようがない。また特に版管理において管理者の強力なリーダーシップの下、非常に厳格な保守がなされており、コード拡張に際しては当該拡張部分が対象系や機種に依存したり、他のいかなる計算の速度を落としたりするような要因がないか徹底的に検証した上で版更新がなされる。こうしたシステム開発・保守の様相には筆者も大変学ぶ所が多かった。使い勝手は(少なくとも筆者の目から見れば)、相当汎用的で便利ではあるが、まだまだ発展途上ではあり、コードを読み下す専門的な知識がないと新規の試み(新機種へのインストールや例題ファイル以外の計算 etc.)には支障をきたす点は否めない。

次に計算規模であるが、2001年に筆者が行ったナトリウム固体(価電子512)の周期系計算¹³⁾では、SGI origin2000, 64 cpu 並列(並列化効率100%近い)にてcpu時間で29日程度を要した。ただしコードは日々高速化されており、かつ計算機自体の高速化も著しいので、2004年現在この程度の計算は64 cpu 並列であれば1週間以内に終わる。分子やクラスタといった孤立系であれば、1 cpuのワークステーション程度でも数秒~数日で計算可能である。現在、CRAY-T3E, SGI-origin2000, SGI-origin3000, SGI-altix, HP-alpha, FUJITSU-primpower, IBM-sp3, IBM-p690, HITACHI-SR2201, HITACHI-SR11000, SUN-starfireの他、各種リナックス・クラスタなどで運用実績がある。

§5 おわりに

第一原理モンテカルロ法による研究は何か全く

新しい「異民族的勢力」で、特に密度汎関数法に対して、ともすれば、これを塗り替え駆逐してしまうような印象を与えるのであろうか、「どうせか計算コストがかかってまだまだ実用にならないじゃないか」と否定的な反応を受けることがしばしばあるが、少なくとも節固定近似に基づく応用計算では、擬ポテンシャルの生成や試行節を作るための一電子軌道計算など、密度汎関数法や量子化学的手法といった既存のインフラストラクチャの延長上に連結される後段計算であるという印象を筆者自身は持っている。すなわち、敵対するような独立性はなく、むしろ、質の良い既存インフラがあってこそ威力を発揮する計算手法なのである。最近の欧米の研究動向では、遷移金属酸化物やホウ素化合物、炭素系物質のファン・デル・ワールス力の話題といった、密度汎関数法や模型計算の研究者にとっても興味ある話題が、巨大な計算機資源を駆使した第一原理モンテカルロ計算の対象として既に組上に乗っかっており、その遂行の鍵を握るのは、良質の既存インフラを包含した研究コミュニティの形成である。筆者の在籍したグループでも擬ポテンシャル生成、基底最適化、密度汎関数計算、量子化学計算といった各手法のエキスパートが連携・分業する体制があり、実際、擬ポテンシャル計算やマルチ・データ・マニピュレーションを担当していた人材が抜けてしまうと後任の確保に頭を痛めるといような場面にも遭遇した。研究コミュニティの形成は急務であり、今後の命運を握っている。

拡散モンテカルロ法は確かに精度の高い手法であるが、当事者から見れば、実際には試行節を生成する前段計算の質に依存する面が大きい。急拵えの試行節による拡散モンテカルロ計算なら、その道の達人が注意深く行った密度汎関数法計算や量子化学計算の方が精度が高いこともあろう。話題性に富む分野ほど、しかしながら、研究ペースが速く、実験や模型計算の研究者が、こうした事情を注意深く検討する暇がない。結果として学会などで「拡散モンテカルロ法=従来法よりも高精度」というレッテルに流されて、せっかくの注意深い従来手法計算が正当に評価されないという危惧もある。第一原理量子モンテカルロ法は実際に

は甚だ牛刀の如くであって、近似の正当性さえ検証できれば、計算コストに優れた密度汎関数法ベースの計算を使えるに越したことはない。密度汎関数法における局所密度近似を超えた改良は本特集号の主題の一つであるが、第一原理量子モンテカルロ法を何らかの参照系・典型系に適用することで、密度汎関数法の改良に有用な情報を与えるような枠組みと位置づける方が収まりが良いかも知れない。いずれにしても、必要とあらばいつでも、従来手法に後段計算を接続して、種々の検証を可能とするような体制が整備されれば心丈夫であると願うものである。

拡散モンテカルロ法自体は古くから発展した方法論であり優れた解説が数多く存在しますが^{1,9)}、本稿では筆者が日頃からよく質問を受ける事項を念頭に和文解説を試みました。第一原理モンテカルロ法に関する素養はすべて、ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所滞在中にリチャード・ニーズ教授、マイク・タウラー博士との共同研究を通じて得たものであり、両氏の懇切丁寧な指導には深く感謝いたします。また共同研究者の本郷研太氏(東北大金研)からは日頃のディスカッションを通じて多くを学んでいます。最後に、筆者をこの分野に導いていただいた永長直人先生、寺倉清之先生、また帰国後の研究を支援いただいている佐々木泰造先生、安原洋先生、川添良幸先生に感謝いたします。

〔参考文献〕

- 1) B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr., and P. J. Reynolds: *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, Singapore, 1994).
- 2) C. J. Umrigar, M. P. Nightingale and K. J. Runge: *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 2865.
- 3) G. Ortiz, D. M. Ceperley, and R. M. Martin: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2777.
- 4) R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond and P. R. C. Kent: "CASINO version 1.7 User Manual" (University of Cambridge, 2004).
- 5) W. Kolos and L. Wolniewicz: *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3663; *ibid.* **43** (1965) 2429.
- 6) Y. Lee, M. D. Towler, P. R. C. Kent, R. J. Needs and G. Rajagopal: *Phys. Rev. B* **62** (2000) 13347.
- 7) C. W. Greeff and W. A. Lester, Jr.: *J. Chem. Phys.* **109**

- (1998) 1607.
- 8) J. H. Hetherington: *Phys. Rev. A* **30** (1984) 2713.
- 9) W. M. C. Foulkes, L. Mitras, R. J. Needs and G. Rajagopal: *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 33.
- 10) A. J. Williamson, G. Rajagopal, R. J. Needs, L. M. Fraser, W. M. C. Foulkes, Y. Wang and M.-Y. Chou: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 4851.
- 11) M. H. Kalos and F. Pederiva: *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 3547.
- 12) R. Gaudoin, W. M. C. Foulkes, and G. Rajagopal: *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 8787.
- 13) R. Maezono, M. D. Towler, Y. Lee, Y., and R. J. Needs: *Phys. Rev. B* **68** (2003) 165103.
- 14) 長瀬 茂, 平尾公彦: 岩波講座現代化学への入門17「分子理論の展開」(岩波書店, 2002年).
- 15) S. D. Kenny, G. Rajagopal, and R. J. Needs: *Phys. Rev. A* **51** (1995) 1898.
- 16) R. Assaraf and M. Caffarel: *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 4028.
- 17) S. Baroni, S. Moroni: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 4745.
- 18) A. J. Williamson, R. Q. Hood, and J. C. Grossman: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 246406.
- 19) E. Hernandez, M. J. Gillan, and C. M. Goringe: *Phys. Rev. B* **53** (1995) 7147.
- 20) X.-P. Li, D. M. Ceperley, and R. M. Martin: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 10929.
- 21) S. Tanaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 2112; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64** (1995) 4270.
- 22) K. Hongo, R. Maezono, Y. Kawazoe, H. Yasuhara, M. D. Towler and R. J. Needs: *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 7144.
- 23) J. C. Slater: *Phys. Rev.* **34** (1929) 1293.
- 24) ランダウ, リフシッツ著, ビタエフスキー改訂増補協力, 佐々木 健, 好村滋洋訳: ランダウ=リフシッツ理論物理学教程, 「量子力学1」, (東京図書, 1983年).
- 25) J. Katriel: *Theor. Chem. Acta* **23** (1972) 309.
- 26) J. Katriel and R. Pauncz: *Adv. Quantum Chem.* **10** (1977) 143.
- 27) J. P. Colpa, A. J. Thakkar, V. H. Smith, Jr, and P. Randle: *Mol. Phys.* **29** (1975) 1861.
- 28) T. Koga, H. Matsuyama, J. S. Dehesa, and A. J. Thakkar: *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 5763.
- 29) 石垣芳夫: 修士論文(東北大学理学部, 2001).
- 30) R. J. Boyd and C. A. Coulson: *J. Phys. B* **6** (1973) 782; *ibid.* **7** (1974) 1805.
- 31) R. J. Boyd: *Nature* **310** (1984) 480.
- 32) R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond and P. R. C. Kent: *CASINO version 1.7 User Manual*, University of Cambridge, Cambridge (2004).

<http://www.agne.co.jp/>

「固体物理」最新号からバックナンバーの総目次、
既刊・新刊書籍の内容目次がご覧できます。