

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-6. 量子モンテカルロ法

概要（200字以内）	
<p>“分子系に対する Schrödinger 方程式をいかに正確に解くか！”</p> <p>この課題を克服する有力な手法が量子モンテカルロ (QMC) 法である。QMC 法では、試行波動関数の振幅を最適化することで、多体効果(電子相関)を高精度に取り込む。励起状態や力の計算、さらには原子核も量子的に取扱う多成分系の高精度計算も可能となりつつある。今後は、物理量の算定法の確立と、唯一の近似である節固定近似の打破が課題となろう。</p>	<p>定量的分子理論の展開</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 量子モンテカルロ法 2. 多成分系分子理論 <ul style="list-style-type: none"> ・プロトンの量子効果 ・陽電子化合物
現状と最前線	
<p>【1. 量子モンテカルロ法】</p> <p>経験的な要素を一切排除した方法論によって、系の量子力学的性質を記述するのが第一原理計算であり、今日の理論化学における最も重要な分野の一つである。狭義の意味においてこの第一原理計算とは、多電子問題を正確に解く試みを意味し、多電子系の Schrödinger 方程式の厳密解を求める事が直接的な課題となる。したがって非経験的分子軌道法における様々な電子相関理論は、全てこの問題に対する“近似解”として位置付けられる。</p> <p>これら従来の近似法とは全く異なる理論的枠組みを持ち、また現存する理論手法の中でも最も高精度な手法の一つが、第一原理量子モンテカルロ (QMC) 法、その中でも特に拡散モンテカルロ (DMC) 法である。DMC 法では、任意の初期波動関数に対して、時間依存 Schrödinger 方程式の虚時間発展を利用して基底状態への射影を繰り返す、その虚時間発展の極限として基底状態の波動関数を抽出する手法である。そのため、初期波動関数の“質”が虚時間発展の数値的安定性に大きく依存するが、ここ数年、数々の試行波動関数の最適化法や安定な計算手法が考案されたため、DMC 法は原子・分子そして固体を問わず目覚ましい成果を上げてきた。また全エネルギーの核座標の関する微分量を安定して算出するアルゴリズムも考案され、構造最適化や古典的な核の運動、さらには振動数解析も可能となりつつある。また、その適用範囲は基底状態だけに留まらず、基底状態と空間的に直交した初期波動関数を用いる事で、対応する励起状態の抽出も可能であり、既にポルフィリンのような比較的大規模な分子の励起状態も計算されている。</p> <p>DMC 法における唯一の近似は、電子のフェルミオン性に起因した節固定近似である。多体波動関数の持つ節の問題は、いわゆる静的電子相関と密接な関係があり、節固定近似下において</p>	

は、この種の電子相関を取り込む“程度”が初期試行波動関数に大きく依存する。しかしながら、従来の量子化学的手法を駆使した多参照の行列式から試行波動関数を構成する方法や、既存の試行波動関数の節を最適化する手法が考案された事で、現在ではほぼ完全に電子相関を考慮した計算が可能になっている。

【2. 多成分系量子モンテカルロ法】

多電子系の正確な波動関数を求めるという点においてDMC法は非常に強力な手法であるが、その有用性は、電子以外の粒子も量子力学的粒子として含む系（多成分系）に対しても同様である。一般に、粒子の持つ量子性は質量の軽い粒子ほど大きいため、電子と同じ質量を持った陽電子や質量の軽い原子核（プロトン等）に対しても、その量子性を顕に考慮した理論的な取扱いが必要となる。この厳密解を求める際に生じる新たな多体効果が、異種粒子間に作用する相関（異種粒子相関）であり、例えば電子-陽電子相関、電子-核相関などである。この多成分系に対しても、従来の（一中心）ガウス型基底を用いた量子化学的手法による解析が行われているが、十分に分極関数を加えた完全配置間相互作用法でさえも、そのような異種粒子相関を十分に取り込む事ができていない。例えば、陽電子化合物（原子/分子と陽電子により形成される一時的な複合体）における分子構造や陽電子の消滅寿命は、電子-陽電子相関に大きく影響することが知られているが、従来手法では多体効果の50%も取り込めない。

現在の所、適用されている系が1～3原子程度と比較的小規模ながらも、従来の量子化学的手法と比較しても格段に精度良く電子-陽電子相関を取り込んだ計算が行われており、ポジトロニウムの束縛エネルギー等の実測可能な物理量に対し、高精度な理論的予測が行われている。一方、DMC法に特有の問題により、消滅寿命に算定に関して決定的な手法はまだ確立されておらず、現在、幾つかの研究グループによりその算定方法が議論されているのみである。

将来予測と方向性

【5年後までに解決・実現が望まれる課題】

- ・ 物理量に対する pure estimator (通常の期待値) による算定方法の確立
- ・ 基底状態と同じ対称性を持つ励起状態の計算手法の確立

【10年後までに解決・実現が望まれる課題】

- ・ 節固定近似そのものの解決
- ・ 相対論を考慮した QMC 法

キーワード

電子相関、多体効果、量子モンテカルロ法、多成分系分子理論、陽電子化合物

(執筆者：立川仁典)