

2E02

一般の原子・分子系に対するシュレーディンガー方程式の解析的解法

(量子化学研究協会、京大院工*) ○中辻 博、中嶋浩之、黒川悠策*、石川敦之*

[序] Schrödinger 方程式 (SE), $H\psi = E\psi$ の解析的な解法を一般の原子・分子系に対して建設することは、理論化学を真に予言的な学問とし、さらには自然現象の真の理論的仮想実現 (virtual reality) を可能とするシミュレーション技法を確立するためにも、極めて重要である。前講演で明らかになったように、我々が開発した free ICI (iterative complement interaction) 法は、Schrödinger 方程式の解析的な解法として極めて精度が高く、収束も速いことから、その一般的・実用的な解法が望まれる。しかし free ICI 法によって任意の原子・分子系に対して生成される一般的な解析関数については、その積分は困難であったり不可能であったりする。ここではこの積分の困難を回避すると同時に、むしろ計算を容易にする local Schrödinger equation (LSE) 法を導入する。これによって、Schrödinger 方程式を解く上での原理的な困難はすべて解消したことになり、その高い並列特性などを生かしたアルゴリズム開発が急がれる。

[LSE 法] すでに報告しているとおり、我々は Schrödinger 方程式の解析的な一般的解法の実現を目指して研究を進めている。まず正確な波動関数の構造論に基づいて ICI 法を提案し、原子・分子系のハミルトニアンに起因する積分の発散の困難を、SE と等価な scaled Schrödinger equation (SSE) を導入しこれを基にする事で解決した。同時に free ICI 法を導入して、収束の速い柔軟な方法を構築した。free ICI 法の波動関数は、生成された complement 関数 $\{\phi_i\}$, ($i=1\cdots M_n$) を使って、

$$\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i \phi_i,$$

と書かれる。ここに n は ICI の iteration (order) 数である。前講演では変分法を使って変数 c_i を計算し、極めて正確な波動関数を計算する事に成功した。しかし、変分法では complement 関数のハミルトニアン積分などを計算する必要があるが、この解析的積分は一般の原子・分子では必ずしも可能ではない。モンテカルロ法などの数値的積分も精度など現実的でない。

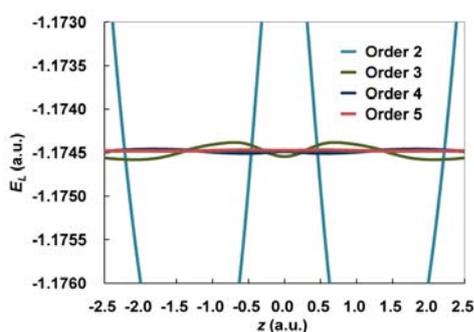


Fig. 1. Local energy plot for the hydrogen molecule.

そこで、我々は LSE 法を導入した。その根拠となるのは、 n が充分大きければ、free ICI 波動関数は potentially に exact であることである。そのため local energy $E(r_\mu) = H\psi(r_\mu)/\psi(r_\mu)$ が充分一定である事を要求する事ができる。実際、図 1 は水素分子の free ICI 波動関数の local energy を各 order ごとにプロットしたものである。Order が 4, 5 では、充分の精度で local energy が一定になっている事が分かる。

Free ICI 波動関数を SE に代入すると、 $\mathbf{AC} = \mathbf{BCE}$ が得られる。ここに、 $\{A_{\mu\nu}\} = \{H\phi_i(r_\mu)\}$ 、 $\{B_{\mu\nu}\} = \{\phi_i(r_\nu)\}$ 、 $\mathbf{C} = \{c^0, c^1, \dots\}$ であり、 \mathbf{E} は E_0, E_1 などを対角要素に持つ行列である。この式に左から \mathbf{B}^T を掛けると、 $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$ が得られる。ここに、 $\mathbf{H} = \mathbf{B}^T \mathbf{A}$ 、 $\mathbf{S} = \mathbf{B}^T \mathbf{B}$ である。近似的に \mathbf{H} 、 \mathbf{S} はハミルトニアン行列、重なり行列の意味をもつ。AB 行列法の場合はサンプリング数は変数の数と同じが原則であるが、HS 行列法の場合はこれより充分多くとる事もできる。

[結果] 幾つかの原子・分子について、free ICI LSE 法により解析的な波動関数とエネルギーを計算し、表 I にその結果をまとめた。原子の計算では、前講演で重要性が示された logarithm を含む初期関数を用い、分子の計算では共有結合型に加えてイオン結合型の初期関数も用いた。サンプリングは

TABLE I. Results of the free ICI LSE calculations of small atoms and molecules.

Molecule	Elec.	Order	M	Energy (LSE) (a.u.)	Energy (Best ref.) (a.u.)	$\Delta E = \text{LSE} - \text{Best ref.}$
He	2	6	100	-2.903 724 52	-2.903 724 37	-1.5×10^{-7}
Li ⁺	2	6	100	-7.279 914 33	-7.279 913 41	-9.2×10^{-7}
H ₂	2	5	388	-1.174 474 77	-1.174 475 93	1.2×10^{-6}
HeH ⁺	2	5	388	-2.978 718	-2.978 706	-1.2×10^{-5}
Li	3	6	1496	-7.478 043	-7.478 060	1.7×10^{-5}
Be ⁺	3	6	1496	-14.324 753	-14.324 763	1.0×10^{-5}
He ₂ ⁺	3	6	2632	-4.994 646	-4.994 644	-2.0×10^{-6}
Be	4	4	1770	-14.667 300	-14.667 355	5.5×10^{-5}
B ⁺	4	4	1770	-24.348 847	-24.348 883	3.6×10^{-5}
LiH	4	4	2645	-8.070 516	-8.070 553	3.7×10^{-5}
B	5	4	15038	-24.653 872	(-24.653 93)	(5.8×10^{-5})

Monte Carlo 型で 10^7 回行った。 ΔE は知られている best な値と我々の値との差であるが、すべて 10^{-5} Hartree 以上の精度で求まっている。この精度は、化学精度 (kcal/mol, 10^{-3} hartree) をはるかに超える、高い精度である。ボロンの計算で、best な値は計算値ではなく推測値である。当然ながら一般の多電子系で正確な計算値があるはずはなく、今後、我々が計算する値はほとんど best theoretical value になるはずであり、従って何桁目まで正しいかについて、計算技術的に推定できる事のほかに、error bar の理論が必要になる。表 II に我々の結果を full CI と比較した。Be, LiH のいずれについても full CI は特別に良い基底関数を使った”state-of-the-art”な結果であるが、我々の結果に比べて、かなり悪い結果であり、full CI は目標にするに足らない事がわかる。

[Potential 曲線] free ICI LSE 法を用いて、水素分子と LiH の Potential 曲線を計算し、図 2 に載せた。水素分子の結果は解析的に求めた Sims-Hagstrom の結果(JCP, 124, 094101 (2006))と完全に一致している。LiH については、我々の結果は Schrödinger accuracy の結果であり、Li-Paldus (JCP, 118, 2470 (2003))の論文に見られる full CI の結果や、MR-CC の結果とかなり異なっているのが見られる。これらのポテンシャルから得られる構造情報も重要である。

[結論] 以上の結果から、free ICI LSE 法が free ICI VP 法とともに、一般の原子・分子系の Schrödinger 方程式の解析解を求める方法として、有望であることが示された。この方法には、一般の原子・分子系に応用する上で原理的な困難はなく、方法論やアルゴリズムの改良に加えて、超並列計算に特に有利な利点を生かす事で、その圧倒的な正確さに加えて、来るべき計算機環境の中で、旧来の量子化学的な方法にはない強みを発揮できる可能性がある。

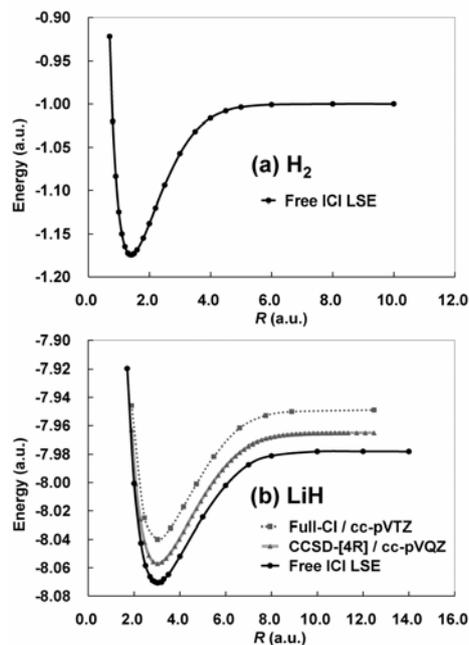


Fig. 2. Potential energy curves of (a) H₂ and (b) LiH calculated by the free ICI LSE method. The curves of LiH due to the full CI and CCSD-[MR] methods are given for comparison.

TABLE II. Comparison of full CI and free ICI LSE calculations for 4-electron Be and LiH.

	Exact energy (a.u.)	Full CI ^a			Free ICI – LSE				
		Basis set	M	Energy (a.u.)	Δ^b	n	M	Energy (a.u.)	Δ^b
Be	-14.667 355	9s9p5d3f2g	3.1×10^6	-14.656 767	1.1×10^{-2} a.u. 6.6 kcal/mol	4	1770	-14.667 300	5.5×10^{-5} a.u. 0.034 kcal/mol
LiH	-8.070 553	11s8p6d1f /9s8p6d1f	4.45×10^7	-8.069 336	1.2×10^{-3} a.u. 0.76 kcal/mol	4	2645	-8.070 516	3.7×10^{-5} a.u. 0.023 kcal/mol

^a G. L. Bendazzoli and A. Monari, Chem. Phys. **306**, 153 (2004). ^b Difference from the best reference energy.