

1. 緒言

本研究では、原子・分子系のシュレーディンガー方程式の一般的解法として提案されている Free ICI 法[1]による正確な波動関数の計算について、最近の進展と新たな展開について議論する。先の「第 11 回理論化学討論会」で発表した内容:「Free ICI 法による正確な波動関数の計算設計. I, II」に引き続いて、より精密により大きな系への一般化に向けた計算法の設計と計算技術的な観点からの方法の一般実用化を目指した。

「計算設計. I」においては、Free ICI 波動関数の解の精密さを、その最も厳しい見方の一つである Local energy 及び σ^2 値から精細に調べた。その結果、He 原子の計算例では単に変分解のベストを得るだけでなく、核-電子、電子-電子 singularity の非常に近傍までの Local energy の極めて高い constancy を示した(Fig. 1)。また、解(エネルギー)の下限値(Energy lower bound)を計算することで、得られたエネルギー値が 32 桁までも数学的に厳密に正しいことを保証した。

「計算設計. II」では、Free ICI 法の Complement function (cf): $\{\phi_i\}$ の多電子系では困難な積分計算を回避するための Local Schrödinger Equation (LSE)法[2]の性質を詳しく調べた。LSE 法は非常に簡単な手法にも関わらず、Local energy 等の性質はむしろ変分法よりも良い結果を生み出すことが分かった。これは、Free ICI 法の cf が potentially exact な空間を張っているから可能なことであり、通常の近似的な構造を持つ波動関数には適用不可な方法である。

2. ポイント

Free ICI 法の cf は、互いに大きな重なりを持つ関数が ICI 法の繰り返しと共に膨大に増えてしまうという問題がある。「計算設計. II」に引き続いて本研究ではこの cf を直交化しこれを基底として計算を進める方法を提案する。通常の直交化は、

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}, \quad (1)$$

を満たすように線形結合: $\varphi_a = \sum_i d_i^a \phi_i$ を考える。この方法で線形従属性を落とし制御することが可能である。分子軌道法を基礎とする CI 計算ではこの直交化で十分であった。それは、CI の行列要素そのものが対角ドミナントな疎行列であり、続く Davidson 的な対角化へと容易に繋がる。ところが、Free ICI 法の cf に対しては、(1)式の直交化ではハミルトニアンを含まないためにハミルトニアン行列自身の対角ドミナントへの変形は不十分である。

そこで、本研究ではハミルトニアン空間(H 空間)を考慮に入れた新たな直交化、

$$\langle \varphi_a | H_\varepsilon \cdot H_\varepsilon | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}, \quad (2)$$

を提案する。ここで、 ε は適当なエネルギーシフト値で $H_\varepsilon = H - \varepsilon$ である。(2)式による直交化で

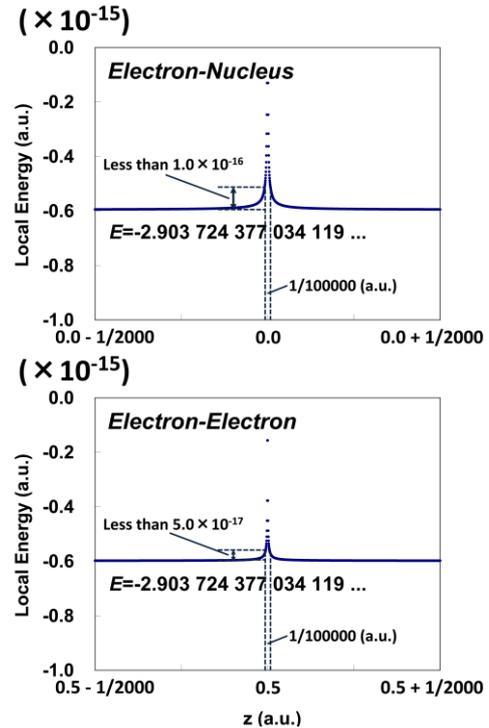


Fig.1 He の Local energy plot

は線形従属性のハンドルだけではなく、行列が対角ドミナントに近い極めて良い性質を持つように変形し得ることが可能である。その上、H 空間のオーバーラップ行列: $\mathbf{Q}_{ij} = \langle \phi_i | H_\varepsilon \cdot H_\varepsilon | \phi_j \rangle$ は正定値対称行列であるため直交化手法に何の支障もない。Q 行列の計算はハミルトニアン²の2乗を含むために通常の積分手法を用いる場合はかなり困難な計算を伴い、このようなハミルトニアン²の2乗に関わる性質はほとんど議論されてこなかった。しかし、Sampling 法を基礎とする LSE 法では Q 行列の計算は極めて容易である。

3. 結果

H 空間における基底は通常の ψ 空間よりも優れた性質があることも分かった。He 原子の簡単な例として、繰り返し: $n=6$, 次元: $M=100$ の計算では、通常の ψ 空間では $\sigma^2=1.0 \times 10^{-5}$ であったものが H 空間では $\sigma^2=4.3 \times 10^{-7}$ となり2桁近く改良されることが分かった。これはエネルギーだけでなく波動関数自体の質の良いものが得られたことを示す。(2)式による直交化を経た行列に対して Davidson 法により解を求めた場合、(1)式の直交化では収束までに71回かかったものが、わずか10回で収束させることができた。

本研究では、直交化手法として Gram-Schmidt 直交化法を用い化学的直観を生かす手法を取る。さらに、cf の線形従属性を同時に落とすことで cf の数が膨大に増加する問題も回避することを行う。Gram-Schmidt 直交化法自体に精度落ちが起こりやすい等の問題もあるが、これは Cholesky 分解のアルゴリズムを用いることで回避できると考えている。

本研究の最も大きな目標は、Free ICI 法をより多電子の一般の原子・分子系に適用することにある。表1に現段階までで得られている5,6電子系に適用した結果を示す。また、Fig. 2に5電子開殻系である Li_2^+ , BeH のポテンシャルカーブを示す。Full CI やその他の state-of-the-art 量子化学計算を凌駕する結果が得られ、もちろん解離極限までも正しく求まった。これらの結果はまだ途上であり、計算が進んだ結果を随時発表していきたい。

表 1. 5,6 電子系原子・分子の LSE 計算

Atoms & Molecules	No. Elec.	Order	M	Energy (Free ICI LSE) (a.u.)	Energy (Ref.) (a.u.)
B	5	4	15038	-24.653 872	(Exptl.) -24.653 93
Li_2^+	5	4	3386	-14.804 754	(UCCSD(T)) -14.770 7 (Exptl.) -15.245 9
BeH	5	4	6772	-15.239 582	(UCCSD(T)) -15.228 9 (Exptl.) -37.845
C	6	3	11207	-37.835 104	(Exptl.) -14.9945
Li_2	6	3	2454	-14.993 871	(Exptl.) -25.283 8 (GFMC) -25.272
BH	6	2	959	-25.273 366	(Full CI) -38.019 6
CH^+	6	2	959	-38.062 484	

References. [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005). [2] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007).

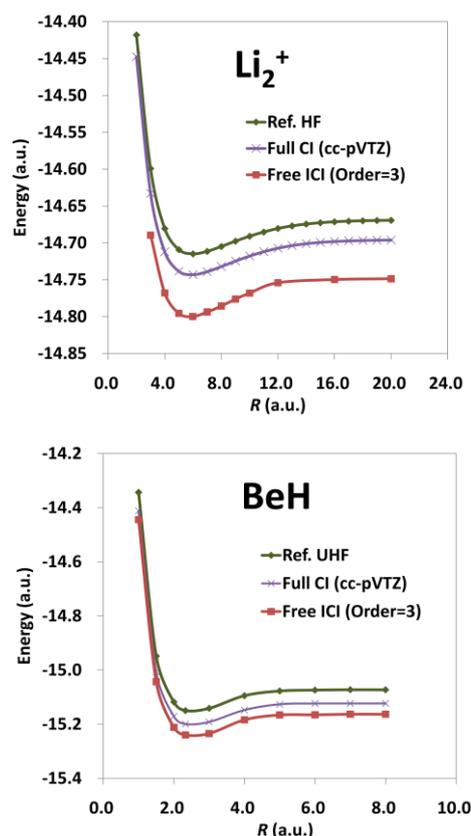


Fig.2 Li_2^+ , BeH の Potential curve