

原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法. III.

新しいサンプリング法と計算結果

(量化研*, JST-CREST**, 京大院工***) ○中辻 博**, 石川 敦之***, 中嶋 浩之***,

私たちが提案している一般の原子・分子系のシュレーディンガー方程式(SE)の解法[1]においては、LSE法を採用し[2]、サンプリングが必要である。従来のモンテカルロ・メトロポリス法 [3]では、サンプル点の transferability がない、結果が randomness error を含むため連続性がない、等の欠陥があった。ここに新たに提案するローカル・サンプリング法は、モンテカルロ法によらない rational sampling であり、atomic shell sampling を unit sampling とする local でかつ transferable なサンプリング法である。この方法では、原子サンプリング、分子サンプリングといった多電子サンプリングも至って簡単であり、それらも transferable である。さらにこのサンプリングは連続な結果を与えるので、結果の変分や微分が可能であり、従って、SE と同等である「H2乗エラー最小の原理」を実用的に使うことが可能になる。LSE法の世界では、一般に「変分原理」が成り立たないことから、この事実は大きな福音であり、大きな可能性を意味する。

このように、local, transferable, 連続、簡単、高速、など大きなメリットを持つこの方法は、IIで述べた FATM(from atom to molecule)法とともに、化学の原理にマッチしていて、SEを化学のレベルで解こうとする我々のアプローチに適している。さらにIで述べた反対称化アルゴリズムとともに、これらの方法は、SEを実用レベルで解くために必要な計算時間を短縮することにもつながる。ここでは、このサンプリング法について説明するとともに、I, IIで述べた方法も適用して、得られた結果を総合的に報告する。

[方法] : SEの解である正確な波動関数が

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (1)$$

によって表わされるとしよう。この時、関数 ϕ_i を complement function と呼ぶ。complement は「合わせて完全になるような一要素」を意味し、 $\{\phi_i\}$ が正確な波動関数 ψ を張っていることから名づけられた。注意すべきはこれはいわゆる「完全系」とは違い、注目している系の正確な波動関数 ψ を記述するのみである。私たちが提案している原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法においては、まず、SEの解の十分条件とも言える(1)式を構成する complement function を scaled Schrödinger equation (SSE)を基に、系のハミルトニアンを使って作り上げ (Hamiltonian generated complement function (HGCF))、次に、線形変数 c_i を SE の必要条件を使って計算する。FC(free complement)法, PC(piecewise complement) 法等がそれである。複雑な一般の原子・分子では ϕ_i のハミルトニアン積分等を計算できないので、我々は SE の局所性を利用して、各サンプリング点で SE が成り立っているという必要条件を使って係数 c_i を計算する (LSE法)。正確な波動関数のとき local energy $H\psi/\psi$ は何処でも E であるから、そもそもサンプリングは容易なはずであり、複雑さは現実には(1)式で無限個の complement function を含むことはできないため local energy がその程度に応じて振動することから来る。以上のように、

FC-LSE や PC-LSE 等われわれの解法では、サンプリング法に対する依存性は小さいはずであり、従って正しいサンプリング法を使っている限り、サンプリング法の細かな詳細にあまりこだわる必要がないことが分かる。そこで、次の易しく有用な方法を導入する。

Importance sampling は計算結果の精度を上げるうえで重要な考え方であり[3]、これに基づいて、密度関数 ω と reference function ν を導入する。両者は $\nu = \sqrt{\omega}$ で結ばれている。普通の Metropolis sampling では ω として系の波動関数の 2 乗をとるが、波動関数は local でも transferable でもないので、そのような性質を持つサンプリングを定義することはできない。 ω は単にサンプリング点の分布を導く密度関数であり、量子力学的な量でも何でもないので、我々は ν を次のように、reference orbital, $\nu_a(r_i)$ の積で書く。

$$\nu(1,2,\dots,N) = \nu_a(1)\nu_b(2)\cdots\nu_n(N). \quad (2)$$

これは、多電子系の Hartree 積に似ているので、われわれの Local Sampling 法は Hartree sampling とも呼べる。次に、構成要素 $\nu_a(r_i)$ として atomic shell orbital を使う。具体的には nodeless な Slater 関数で Clementi の exponent を使う。node は電子構造論的には重要な量子力学的性質であり、その記述は十分なサンプリング点をとって行うべきである。サンプリングは極座標で行いそれを x,y,z 座標に変換した。原子サンプリングはこの shell sampling を使って(2)式のように $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$ といった具合に構成する。さらに分子サンプリングは、構成原子サンプリングを該当する原子の位置において作成する。核間距離の変化に対してすべてのサンプリング点が平行移動するから、計算結果は核間距離に対して滑らかになる。

[結果]：表 1 に Li 原子の結果を示した。FC 法のオーダーが上がる程、H-sq error は小さくなり、エネルギーも正しい値に近づいている。サンプリングは 2S , 2P 状態とも共通であり、 10^7 に比べて約 1/100 で済んでいる。

表 1. Li の 2S , 2P 状態 (15810 sampling points)

State	n	Cf's	H-sq error	Energyv (au)	Exact energy
2S	4	256	3.012931x 10-3	-7.477477	
	5	465	1.618399 x 10-3	-7.478136	
	6	786	5.747508 x 10-4	-7.478068	-7.478060
2P	4	514	2.120178 x 10-3	-7.410586	-7.410155

右図には LiH 分子の基底状態と第一励起状態のポテンシャルカーブを示した。滑らかなカーブが描かれており、その微分から振動の定数等を計算することができる。

[1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [2] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [3] B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr., P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, Singapore, 1994). [4] E. Clementi, L. Raimondi, *JCP*, **38**, 2686 (1963).

