

FC-LSE-AB 法による原子・分子系のシュレーディンガー解の計算

(量子化学研究協会研究所¹, JST-CREST²) 中嶋 浩之^{1,2}, 中辻 博^{1,2}

Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules with the FC-LSE-AB method

(QCRI¹, JST-CREST²) Hiroyuki Nakashima^{1,2}, Hiroshi Nakatsuji^{1,2}

1. FC-LSE-AB 法

Free Complement - Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法は、原子・分子の精密なシュレーディンガー解を求める方法として提案され、これまでに様々な系に適用されてきた[1,2]。LSE 法は、 M 個のサンプリング点(あるいは必要条件)におけるローカルシュレーディンガー方程式

$$H\psi(\mathbf{r}_\mu) = E\psi(\mathbf{r}_\mu) \quad (\mathbf{r}_\mu: \text{サンプリング点}) \quad (1)$$

の条件から、波動関数に含まれる M 個の未知変数を決定する手法である。 ψ として、FC 波動関数: $\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i^{(n)} \phi_i^{(n)}$ ($\phi_i^{(n)}$: 完員関数) [1] を(1)式に代入すると、

$$\text{AB 法:} \quad \mathbf{AC} = \mathbf{BCE} \quad (\mathbf{A}_{\mu i} = H\phi_i(\mathbf{r}_\mu), \mathbf{B}_{\mu i} = \phi_i(\mathbf{r}_\mu)) \quad (2)$$

を得る。また、 M 個以上のサンプリング点で構成された \mathbf{B}^\dagger または \mathbf{A}^\dagger を左からかけると、

$$\text{HS 法:} \quad \mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad (\mathbf{H}_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot H\phi_j(\mathbf{r}_\mu), \mathbf{S}_{ij} = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_\mu)) \quad (3)$$

$$\text{HiQ 法:} \quad \mathbf{H}^\dagger \mathbf{C} = \mathbf{QCE}^{-1} \quad (\mathbf{H}^\dagger_{ij} = \sum_\mu H\phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_\mu), \mathbf{Q}_{ij} = \sum_\mu H\phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot H\phi_j(\mathbf{r}_\mu)) \quad (4)$$

を得る。(2)式の永年方程式を直接解く手法を AB 法、(3), (4)式を解く手法をそれぞれ HS 法, HiQ 法と呼んでいる。これまでは、多くのサンプリング点を用い変分解に近づける HS 法を主に用いてきたが、AB 法は波動関数の正確さを高めサンプリング点などの条件数を減らすという本来の考え方にに基づき、理論的に大変興味深い。

AB 法は、正方行列として解くためサンプリング点の重みに依存しないという特徴がある。しかし、数少ない条件で解くため、物理的に重要な必要条件やサンプリング点が必要である。本研究ではまずサンプリング点の独立性に着目し、その指標として以下に定義する R 行列と S 行列の性質を利用した。

$$\mathbf{R}_{\mu\nu} = (\mathbf{BB}^\dagger) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot \phi_i(\mathbf{r}_\nu), \quad \mathbf{S}_{ij} = (\mathbf{B}^\dagger \mathbf{B}) = \sum_\mu \phi_i(\mathbf{r}_\mu) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_\mu), \quad (5)$$

R 行列の固有値がゼロとは、完員関数で定義される空間において、サンプリング点が線形従属であることを示している。一方、S 行列の固有値がゼロとは、与えられたサンプリング点の空間において、完員関数同士が線形従属であることを示している。この R 行列と S 行列は互いに表・裏の関係にある。我々は、R 行列の性質を用い、繰り返し手法で線形独立性の強い重要なサンプリング点の構築を行った。そのアルゴリズムを図 1 に示す。R 行列の固有値の大きな固有ベクトル空間

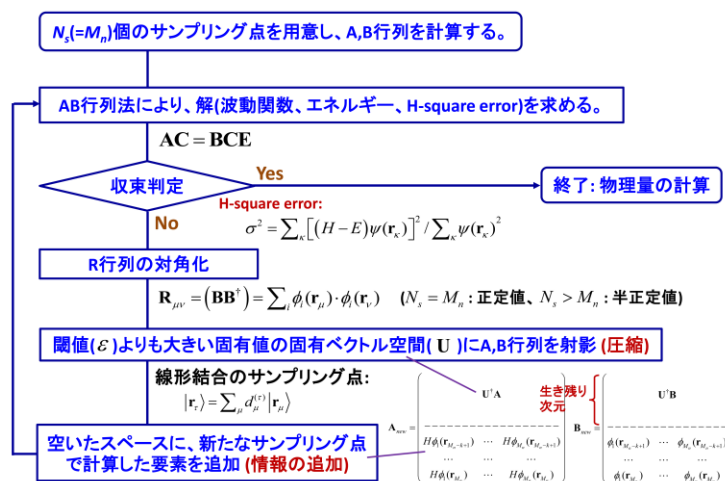


図 1. AB 法の繰り返しアルゴリズム

に A,B 行列を射影し(圧縮)、空いた空間に新たなサンプリング点での要素を追加(情報の追加)するプロセスを繰り返した。表 1 に、上述のアルゴリズムによる AB 法を Be 原子に適用した結果を示す。ここで、波動関数の正確さを示す指標である H-square error を減らしていく点を採用する条件も加えた。HS 法と HiQ 法では 10^6 個ものサンプリング点を用いたが、AB 法では僅か 3923 個のサンプリング点を利用するだけで、HS 法と同等またはそれ以上の精度で解を得ることができた。

また、サンプリング点の独立性だけでなく完員関数の独立性にも着目し、あまり重要でない関数空間を落とす手法も計算量の削減のために効果的である。その結果については当日発表する。

表 1. FC-LSE-AB 法: Be 原子 (Order=($n_1=5, n_{12}=4$), ψ_0 -double zeta, $M_n=2101$) ($\varepsilon=10^{-8}$)

繰り返し	生き残り次元	生のサンプリング点の数	H-square error	エネルギー (a.u.)	$\Delta E=E(\text{LSE})-E(\text{Exact})$ (kcal/mol)
1	1685	2101	3.47×10^{-2}	-14.681 68	-8.99
2	1762	2517	1.86×10^{-2}	-14.670 24	-1.81
3	1802	2856	1.19×10^{-2}	-14.674 30	-4.36
4	1827	3155	1.19×10^{-2}	-14.671 21	-2.43
5	1847	3429	8.02×10^{-3}	-14.668 12	-0.49
6	1861	3683	7.86×10^{-3}	-14.666 72	0.39
7	1871	3923	6.53×10^{-3}	-14.667 43	-0.06
HS	2101	10^6	1.54×10^{-3}	-14.668 34	-0.62
HiQ ($w=20.0$)	2101	10^6	1.09×10^{-3}	-14.668 01	-0.42
Exact				-14.667 35	

2. 大きな系に向けた From Atoms to Molecule (FATM) 法

From Atoms to Molecule (FATM) 法は、原子や分子中の構成フラグメントの精密波動関数から分子全体を合成するというアイデアを基に提案され、解離極限が保証されると同時に分子全体の波動関数を効率よく記述することができる。FATM 波動関数は AB 法, HS 法, HiQ 法すべてに共通に利用できる。しかし、原子波動関数間の Exchange に多くの計算量が必要であるという計算上の問題が残っていた。最近、以下のような近似波動関数を導入することでこの問題に対処することを考えた。

$$\psi = \sum_{i,j} c_{i,j}^{(A,b)} A_i b_j + \sum_{i,j} c_{i,j}^{(a,B)} a_i B_j + \sum_i c_i^{(A-B)} \phi_i^{(A-B)} \quad (6)$$

ここで、 A_i , B_j は原子 A と B の精密波動関数を表すのに十分な完員関数、 a_i, b_j は原子 A と B のより低次元な完員関数、 $\phi_i^{(A-B)}$ は分子結合の記述に必要な完員関数である。このような単純化を行っても、まずまずの結果が得られる。(6)式では、計算次元が系の増大に対し和で増えるため、大きな系にも応用することができる。表 2 に実際の分子系に応用したテスト段階の結果を示す。現在はより大きなベンゼン等の計算にも着手している。結果は当日発表したい。

表 2. FATM 法の適用

分子	電子数	オーダー	次元	エネルギー FC-LSE (a.u.)	正確なエネルギーの参照 (a.u.)	$\Delta E=E_{\text{FC-LSE}}-E_{\text{exact}}$ (a.u.)
C ₂	12	3(2) (FATM)	7581	-75.912 0	-75.923	1.1×10^{-2}
N ₂	14	3(2) (FATM)	10666	-109.537 1	-109.542 3	5.2×10^{-3}
C ₂ H ₂	14	3(2) (FATM)	11686	-77.453 6	(-77.456 3)	2.6×10^{-3}

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).