

## 4E06

### From Atom to Molecule 法と increasing exchange 理論による 有機化合物のシュレーディンガー解の計算

(量子化学研究協会・JST-CREST) 中辻 博、中嶋 浩之

From-atom-to-molecule idea combined with increasing-exchange theory:  
Schrödinger solutions for organic molecules  
(QCRI, JST-CREST) Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima

化学の中で最も成功している概念は、「化学構造式」であろう。このことは、分子は原子から3次元的に構成されているという概念が普遍的に正しいことを示している。我々はこの概念を分子の波動関数の構成に利用し、From Atom to Molecule (FATM) 法を提案した。この理論を有機化学に応用するにあたり、Pauli 原理に基づく反対称化を、原子内電子の反対称化と原子間のそれとに分けて行う increasing exchange (iExg) theory によって表現し、大きな単純化と加速を実現した。この FATM-iExg 理論は化学的直観に富んだ自然な order-N 理論であり、有機化合物のシュレーディンガー解の計算に適している。

シュレーディンガー方程式の正確な解法[1,2]に従えば、 $N_e$  電子系の正確な波動関数  $\psi$  は、対象とする分子のハミルトニアンとスレーター型 VB 近似波動関数  $\psi_0$  から、Free Complement (FC)法によって自動的に生成され

$$\psi = \sum_I c_I \phi_I \quad (1)$$

と書かれる。この方法を「直接法」と呼ぶ。 $\phi_I$  は完員関数と呼ばれ、次式で与えられる。

$$\phi_I(1,2..N) = \prod_i^{N_e} \left( \exp(-\alpha_i |\vec{r}_{iA_i}|) x_{iA_i}^{k_{x,iA_i}} y_{iA_i}^{k_{y,iA_i}} z_{iA_i}^{k_{z,iA_i}} |\vec{r}_{iA_i}|^{k_{r,iA_i}} \times \prod_{A(\neq A_i)}^{N_A} |\vec{r}_{iA}|^{k_{iA}} \times \prod_{j(>i)}^{N_e} |\vec{r}_{ij}|^{m_{ij}} \right) \quad (2)$$

完員関数は Hartree 積の形で書かれ、 $i,j,e$  は電子を、 $A$  は原子を、 $A_i$  は電子  $i$  が属する原子を示す。電子の原子への所属の仕方は自由でありイオン項も現れる。冪にある  $k$  や  $m$  は完員関数の次数に関係する整数(0,1,2..)である。(2)式の完員関数には、原子部分の積のみからなるものと、原子間にまたがる関数からなるものがある。

この関数のハミルトニアン積分や重なり積分の計算は一般の原子・分子では不可能である。そのため変分法を使うことはできず、分子座標上の任意のサンプリング点でシュレーディンガー方程式が成立しているという必要条件、Local Schrödinger equation (LSE) 法によって計算してきた[3]。その結果はレビュー[1]等をご覧ください。

これに対して、ここで述べる FATM(from atom to molecule)法では、この波動関数をより化学的に理解しやすい化学構造式の原理に基づいて構成する。結果は直接法と等価である。化学構造式は化学の日常で使われている大変有用な原理であり、分子は原子の3次元的な配列から成り、化学結合もそれによって特徴づけられる事を示している。この考えを基礎に、例えば2原子分子 AB の正確な波動関数を

$$\Psi = \sum_{(XY)} \left( \sum_{ij} c_{ij}^{XY} \mathbf{A}_{XY} \psi_i^X \psi_j^Y + \sum_I c_I^{XY} \mathbf{A}_{XY} \phi_{XY,I}^{inter} \right) \quad (3)$$

で表現する。ここで XY は  $N_e$  電子の核 A,B への所属の自由度から生じる共有結合項 AB、イオン項 A+B、A-B+ など異なる電子配置項を示し、最初の和はその異なる電子配置項についての和を示す。第一項は原子波動関数とその間の交換相互作用からなる項で、 $\psi_i^X$  は原子 X の  $i$  番目の状態である。第二項は 2 中心の関数からなるもので、原子間の電子状態を詳述する部分である。一般の分子では 3 中心・4 中心項・・・も現れる。Heitler-London の研究からも分かる通り、化学結合の大きな部分は第一項で書かれる。イオン項の存在も重要である。状態  $i, j$  を多くとればこの第一項だけで分子を記述することも可能である。この第一項の  $\psi_i^X, \psi_j^Y$  を原子 X と Y の完員関数  $\phi_i^X, \phi_j^Y$  で書き、その係数を分子で reoptimize することで電子状態の再構成を書くこともできる。(1-2)式と比較して各項の対応は自ずと明らかである。 $\phi_{XY,I}^{inter}$  は(2)式で定義される原子間にまたがる完員関数であり、それほど高次項は要らない。

(3)式の  $\mathbf{A}$  は反対称化演算子であり、計算的にも時間がかかるので、効率の高い理論が必要である。関数がスレーター行列で書ける時には  $N^3/3$  の速さであり妥当であるが、 $r_{ij}$  項が複雑に入ると遅くなる。我々はすでに FC 型の波動関数について効率の良い反対称化アルゴリズムを提唱しており [4]、普通の分子では  $\sim N^{3.5}$  のオーダーである。ここでは FATM 法に適した反対称化法である漸増交換(increasing exchange (iExg))法を使う。この理論は 2010 年 6 月に著者の一人により提唱されていたが、最近実用化された。

上の分子 AB の一つの電子配列項 XY を例にとると、系の反対称化演算子  $\mathbf{A}_{XY}$  は次のように書かれる。

$$\mathbf{A}_{XY} = \mathbf{A}_X \mathbf{A}_Y (1 + \mathbf{E}_{XY}^{(1)} + \mathbf{E}_{XY}^{(2)} + \mathbf{E}_{XY}^{(3)} + \dots + \mathbf{E}_{XY}^{(K)}) \quad (4)$$

ここで  $\mathbf{A}_X$  は原子 X に属する  $N_X$  個の電子の反対称化演算子、 $\mathbf{E}_{XY}^{(i)}$  は X・Y 間の  $i$  対の電子交換演算子、 $K$  は  $N_X$  と  $N_Y$  の小さい方の数である。ただし  $N_X + N_Y = N_e$ 。XY 間の一对の電子の交換ごとに関係する XY 間の軌道の重なり積分の 2 乗の確率が掛る。従って(4)式のうち高次の交換のエネルギーへの寄与は事実上ゼロになる。このことから、総数として  $(N_X + N_Y)!$  個ある反対称化操作も実際は(4)式の最初の数項で十分になってしまう。(4)式を多原子分子に拡張することは容易であり、時間のかかる反対称化操作は、交換する原子間の距離の増加と共に消滅してしまい、計算は容易にオーダー  $N$  になる。有機分子の場合、炭素は 6 電子で、その反対称化は  $6! = 720$  個と小さく、原子間も隣接でも高々 3 価電子交換どまり、離れると指数関数的にその数は減り、 $C_{60}$  といえども多くは減衰してしまっていて実現可能な数にとどまる。

我々はこの FATM-iExg 法によって、まずは炭化水素、次に N を含む有機化合物などに、シュレーディンガー精度の量子化学を確立していきたいと考えている。

- [1] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.* **45**, 1480 (2012). 中辻 博, 最先端研究: 「シュレーディンガー精度のシミュレーションを目指して」, *シミュレーション*, **32**, 39 (2013). [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [4] H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 044112 (2013).