

4P-087

FATM-*i*Exg 法によるシュレーディンガー解の計算: 含窒素有機化合物への応用

(量子化学研究協会, JST-CREST) ○黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博

Solving the Schrödinger equation with the FATM-*i*Exg method: Application to nitrogen-containing organic compounds

(QCRI, JST-CREST) ○Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji

【緒言】

原子・分子のシュレーディンガー方程式の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論として FC 法 (Free Complement, 自由完員関数法) が提案されている [1]。order n の FC 波動関数 $\psi^{(n)}$ は order n までの完員関数 $\{\phi_i\}$ の線形結合 $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$ と定義される。ここで完員関数系 $\{\phi_i\}$ は、任意の初期関数 $\phi^{(0)}$ を用いて、 $\{\phi_i^{(n)}\} \equiv \left\{ [1 + g(H - E)]^n \phi^{(0)} \right\}$ として得られ、この右辺を展開した時に現れる線形独立な関数からなる。係数 $\{C_i\}$ の決定方法としては積分法 (変分法) とサンプリング法の二つが提案されているが、いずれの方法でも Order n が十分に大きいと FC 波動関数は正確な波動関数に収束する。この方法をそのまま分子系に適用 (direct 法) することもできるが、精度を落とすことなく効率よく分子系の波動関数を表現できることが望ましい。我々はまず有機分子を対象に考え、これに適した波動関数の構築を目指した。詳しい理論については 4E06 及び 4E07 を参照されたい。

【方法と結果】

有機分子の構成要素は主に水素、炭素、窒素、酸素である。FATM 法は、個々の構成元素の正確な波動関数から分子全体の波動関数を求めるために開発された。本研究では、まず、窒素と水素の波動関数を LSE サンプリング法によって用意し、その関数を用いて FATM-*i*Exg 法によって窒素化合物の波動関数を求めた。

まずは窒素原子の波動関数を求めた。窒素原子の初期関数を $\psi_N^{(0)} = 1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ とすると、Order が $2(n=2)$ の時、674 個の完員関数が生成された。一般に 1 電子軌道の動径部分は $r^n \exp(-\alpha_n r)$ の形をとるが n が大きくなると関数が外側に広がる。今電子密度が大きい領域を記述したいので高い r の指数を持つ 1 電子関数に対しては $\alpha_n = \alpha_c \eta^n$ とし電子の広がりを抑えた ($\eta = 1.04$)。ここで、軌道指数 α_c は Clementi を用いた。さらに、2s 軌道を 1s 軌道と直行させるために、

Table 1. FATM-*i*Exg 法による NH 分子のエネルギー

	エネルギー (au)	Exact との差 (au)	H square error
FATM <i>i</i> Exg 法	-55.146 055	7.57×10^{-2}	0.835
FATM <i>i</i> Exg 法 (+混成配置)	-55.162 201	5.95×10^{-2}	0.677
FATM <i>i</i> Exg 法 (R=10au)	-55.092 357	3.15×10^{-3}	0.097
正確なエネルギーの参照値	-55.089 2		

Table 2. FATM-*i*Exg 法による N₂ 分子のエネルギー

	エネルギー (au)	Exact との差(au)	H square error
FATM <i>i</i> Exg 法 (Exchange=1)	-109.231 118	3.11×10 ⁻¹	3.37
FATM <i>i</i> Exg 法 (Exchange=2)	-109.547 167	-4.87×10 ⁻³	2.01
正確なエネルギーの参照値	-109.542 7		

$2s : r \exp(-\alpha_{2s} r) \rightarrow 2s' : (1-cr) \exp(-\alpha_{2s} r)$ の置き換えを行った。サンプリング点は原点周りに球対称に $N_s=3 \times 10^6$ 個とった。この時各サンプリング点における H square error の値が

$\sigma^2(\mathbf{r}_\mu) \equiv [H\psi(\mathbf{r}_\mu)/\psi(\mathbf{r}_\mu) - E]^2 \psi(\mathbf{r}_\mu)^2 < \varepsilon$ を満たすサンプリング点 \mathbf{r}_μ のみ選択し評価に用いた ($\varepsilon = 10^{-8}$)。新たなサンプリング点のセットで波動関数を求め、再び閾値より小さな H square error を与える点を選択する、という操作を収束するまで行った。すると $E = -54.592\ 319$ au ($\Delta E = -0.00311$ au), $\sigma^2 = 0.09308$ が得られ、波動関数は、

$\psi = 0.2470 \times 1s^2 2s'^2 2p_x 2p_y 2p_z - 0.2270 \times r_1 s^2 (2s/r_2)^2 2p_x 2p_y 2p_z - 0.1958 r_2^2 1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z + \dots$ が得られた(各 cf は規格化・反対称化されている)。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条件を満たすように係数を決定しただけにも関わらず、 $\psi^{(0)}$ がメイン配置となり、化学的直観と合致している。NH 分子の計算にはこの波動関数を用いた。

次に NH 分子の波動関数を FATM 法により求めた。原子核近傍の記述には上で得た窒素原子と水素原子の波動関数を用い、結合領域の関数は order=1 とした。すると 747 個の完員関数が生成された。Table 1 に示したように、平衡核間距離においてエネルギーは $E = -55.146\ 055$ au ($\Delta E = 7.57 \times 10^{-2}$), $R = 10$ au においては $E = -55.092\ 357$ au ($\Delta E = 3.15 \times 10^{-3}$) と求まった。次に 2s 電子と 2p 電子の混成の効果を露わに含めるため、初期関数に 2s→2p の励起配置も含めた。するとエネルギーは改善され、 $E = -55.162\ 201$ au ($\Delta E = 5.95 \times 10^{-2}$) となったが、まだ不十分である。これは分極関数や π 結合を表現する関数などが足りないためである。これらも含めた結果など、詳細は当日に発表する。

一般に波動関数は、パウリの原理の要請により全電子を反対称化しなければならない [2]。しかし遠く離れた原子間の複数の電子の交換の寄与は指数関数的に減少する。この原理に基づいた高速反対称化法を *i*Exg 法と呼ぶ。Table 2 に示したのは、*i*Exg 法を N₂ 分子に適用した結果である。二つの窒素原子間の電子の交換を 1 つまでにした場合 (Exchange=1)、エネルギーは $E = -109.231$ au ($\Delta E = 0.311$ au) であったが、電子の交換を 2 つまで行うと (Exchange=2) $E = -109.5472$ au ($\Delta E = -4.87 \times 10^{-3}$) となり、結合エネルギーをより正しく表現できた(窒素原子内の電子の反対称化は全て行っている)。ハイトラー・ロンドンの研究にあるように結合エネルギーのほとんどは交換エネルギーからくるものであり、本結果と合致している。発表当日は計算法の詳細も併せ発表する。

以上のように、本研究では窒素原子の精密な波動関数を求め、FATM-*i*Exg 法を用いることで原子間の結合も正しく描写できることが示された。この方法を一般の有機分子のシュレーディンガー解の計算に応用する。

Reference:

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **113**, 2949 (2000), H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 240402 (2007), H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480 (2012).
 [2] H. Nakashima and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **139**, 044112-1 (2013).