

分子のシュレーディンガー解の計算：iExg 法の計算アルゴリズム

(量子化学研究協会・研究所) 中嶋 浩之, 中辻 博

Solving the Schrödinger equations of molecules: Computational algorithm of the iExg method

(Quantum Chemistry Research Institute (QCRI)) Hiroiyuki Nakashima, Hiroshi Nakatsuji

1. TSCM-iExg 法: 我々は、原子・分子のシュレーディンガー方程式の正確な解を求める方法として Free Complement - Local Schrödinger Equation (FC-LSE) 法を提案し[1]、様々な系に応用した。この計算において、波動関数 ψ はパウリの原理の要請から電子の交換に対して反対称でなくてはならないが、その負担は分子が大きくなるほど増加する。我々は Nk 法という高速アルゴリズムを考案し[2]応用してきたが、更に、inter Exchange (iExg) 理論を提案し、パウリの原理を見直す事に成功した[3,4]。反対称化演算子を $A = A_A A_B \cdots [1 + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots + E^{(k)} + \cdots + E^{(K)}]$ のように、原子間と原子内の反対称化に分けて表記することで、Bond を隔てた電子や内殻電子の絡む交換が、距離と共に指数関数的に減少し、ついには無視できる事を示した。また、iExg 法を使えば、分子を原子の正確な波動関数から合成する Theoretical Synthetic Chemistry Method (TSCM) が可能になり、分子や化学反応を正確かつ容易に記述することができる[3,4]。

2. C₂ 分子、アセチレン(C₂H₂): 表 1 は、iExg 法を C₂ とアセチレン(C₂H₂)に適用した結果を示している。C₂ では、原子間の交換電子数が 3 以下の場合エネルギーが正確な解を下回りボソン状態が現れているが、価電子をすべて含む 4 電子交換を行えば、全電子交換または高速反対称化法(Nk 法[2])の結果と一致する。4 電子交換での置換演算数は、全置換演算数の 2.11%に過ぎず、計算時間も Nk 法より 2 倍程度速かった。絶対エネルギーの正確なエネルギーの見積り[5]との差は 0.16 kcal/mol であり、化学精度を十分に満足している。

同様にアセチレン C₂H₂ で必要な置換演算数は、全置換演算数の僅か 0.54%であった。絶対エネルギーの正確なエネルギーの見積り[6]との差は 0.12 kcal/mol であり、十分に正確である。

表 1. iExg 法による C₂, C₂H₂ の計算(C₂: n (オーダー)=2, M (次元)=4958、C₂H₂: n =2, M =3329)

分子	交換電子数	Energy (a.u.)	$\Delta E = E_{\text{FC-LSE}} - E_{\text{exact}}$ (kcal/mol)	必要な置換演算数 (% to the total)	計算時間 (hour) ^a
C ₂ (12 電子)	0	(-78.466 06) ^b	-	480 (0.001%)	1.6
	1	(-79.121 97) ^b	-	24 480 (0.07%)	2.2
	2	(-82.809 82) ^b	-	199 680 (0.60%)	3.8
	3	(-87.908 26) ^b	-	526 080 (1.59%)	6.6
	4	-75.926 24	0.16	701 280 (2.11%)	8.1
	5	-75.926 24	0.16	725 280 (2.19%)	8.5
	6	-75.926 24	0.16	725 760 (2.19%)	8.7
	Nk 法	-75.926 24	0.16	33 177 600 (100%)	16.6
	Exact [5]	-75.926 5			
C ₂ H ₂ (14 電子)	iExg 法 (Exg=4)	-77.335 50	0.12	17 475 758 (0.54%)	72.1
	Exact [6]	-77.335 7			

^a 計算科学研究センター(分子研), ^b Bosonic state

3. 基底・励起状態のポテンシャルカーブ

TSCM は、正確なポテンシャルカーブの計算を可能にし、正しい解離極限に収束する。

図 1 は、 H_2 の $1\Sigma_g^+$, $1\Sigma_u^+$, $3\Sigma_g^+$, $3\Sigma_u^+$ の 13 個の基底・励起状態を、TSCM-LSE 法で計算し、厳密な変分 (VP) 法で求められているベストな結果[7]と比較した(点: LSE, 実線: VP)。TSCM の初期関数は、H 原子の基底・励起状態の正確な波動関数から構成した： $\phi_0^{(H(1s)H(X))} = A[S(\psi_{H_A(1s)}\psi_{H_B(X)}) \cdot \sigma_2]$ ($X=1s, 2s, 2p_z, 3s, 3p_z, 3d_{z^2}$)。1s に対し $n=6$, それ以外は $n=4$ で分子の完員関数を生成した ($M=(1\Sigma_g^+, 1\Sigma_u^+, 3\Sigma_g^+, 3\Sigma_u^+)=(876, 630, 630, 876)$)。ここで、 S は空間対称性、 σ_2 は一重項または三重項のスピン関数である。あらゆる状態のあらゆる核間距離 R で、変分法の結果と 0.1 mH の桁まで完全に一致している。LSE 法は、変分法に比べ単純かつ高速にもかかわらず、十分に精密な解を計算することができた。

図 2 に、LiH の基底・励起状態のポテンシャルカーブを示した。TSCM の初期関数として Li の $2s, 2p_z$ の十分に正確な解($n=5$)の波動関数を用い： $\phi_0^{(Li(X)H)} = A[\psi_{Li(X)}\psi_{H(1s)} \cdot \sigma_4]$ ($X=2s, 2p_z$) (σ_4 は 4 電子の一重項スピン関数)、それぞれから $n=4, n=3$ で分子の完員関数を生成した ($M=2092$)。この計算は、共有結合配置のみ用い、イオン型配置を用いていないが、後者も用いた以前の精密計算の結果[8]と完全に一致し、どのような出発関数でも Exact に収束するという理論の正しさを示した。

現在、iExg 法のプログラム開発と応用計算を進めている。当日は、さらに幾つかの分子系に適用した計算結果を発表する。計算は分子科学研究所の計算機を用いた。深く感謝いたします。

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). H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and 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**, 044114 (2013). [3] 中辻, 中嶋, 分子科学討論会 (2013). [4] 中辻, 中嶋, 理論化学討論会 (2014). [5] L. Bytautas and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **122**, 154110 (2005). [6] Estimated from atomization energy and zero-point vibrational energy in NIST Chemistry WebBook. [7] Y. I. Kurokawa and H. Nakatsuji, to be submitted. [8] A. Bande, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **496**, 347 (2010).

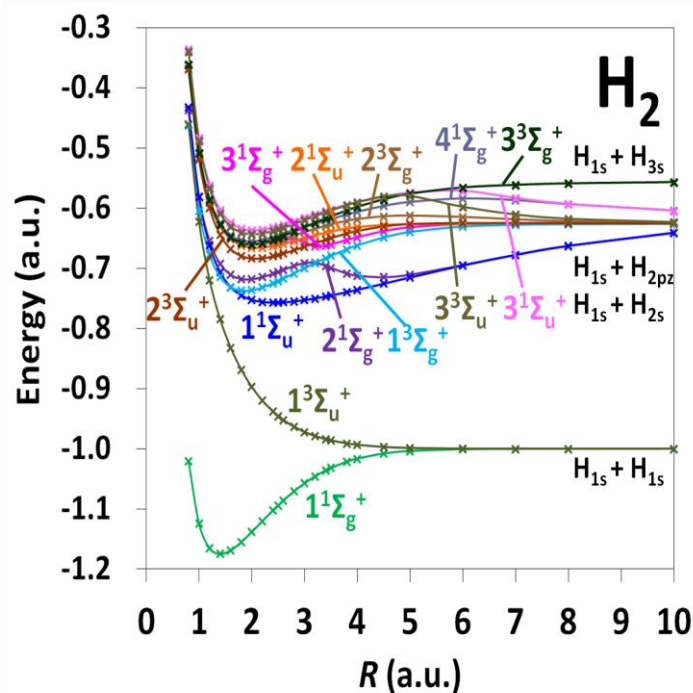


図 1. H_2 のポテンシャルカーブ

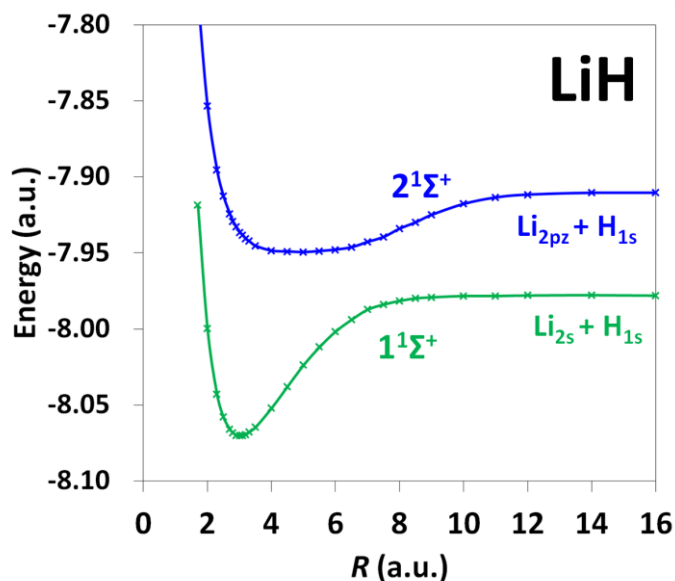


図 2. LiH のポテンシャルカーブ