

変分法とサンプリング法の結合による自由完員関数法の展開

(量子化学研究協会) ○黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博

Development of the Free Complement method by combination of the variational and sampling methods

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

【緒言】化学現象はシュレーディンガー方程式の解によって記述されるため、これを正確に解くことは量子化学における最重要テーマの一つである。一般の原子・分子に対するシュレーディンガー方程式を正確に解くための理論として、Free Complement (自由完員関数)法が中辻によって提案されている[1-3]。本理論は、まず任意の初期関数 $\phi^{(0)}$ に対し g 関数及び Hamiltonian を次式に従って n 回作用させ完員関数系 $\{\phi_i\}$ を生成する。

$$\{\phi_i^{(n)}\} \equiv \left\{ \left[1 + g(H - E) \right]^n \phi^{(0)} \right\} \quad (1)$$

ここで右辺を展開した時に含まれる線形独立な関数を選び完員関数とする。その個数を $M^{(n)}$ とする。こうして得られる完員関数の線形結合 $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$ をとり、order= n の FC 波動関数 $\psi^{(n)}$ が得られる。係数 $\{C_i\}$ の決定方法としては変分法 (FC-VP 法) [1-3] とサンプリング法 (FC-LSE 法) [3, 6, 7, 8] 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。FC-VP 法を用いた場合、非常に高精度にエネルギーが求まり、これまで He 原子や水素分子などに適用され、世界で最も精密な値が得られてきた[4, 5]。しかし、一般に完員関数には電子間距離 r_{ij} を露わに含んだ積分困難な関数が含まれるため、FC-VP 法を適用できる系は小さな系に限られてきた。一方 FC-LSE 法では積分計算が不要なためあらゆる完員関数に対しても適用でき、これまで有機分子やフェロセン、C60[8, 9]などに適用されてきた。しかし FC-LSE 法では結果がサンプリング点に依存する。こうしたこれまでの考察から、(1)式によって生成される完員関数には不要(またはほとんどエネルギーに寄与しない)な関数が多く含まれていることが明らかとなった。そこで、本研究では、完員関数を(1)式によって生成するが、その中で積分計算できる完員関数のみを用いて FC-VP 計算を行った。積分できない関数としては、 r_{ij} を含んだ関数や、原子間にまたがった $r_{iB} \exp(-\alpha r_{iA})$ などである。これらの関数は他の関数と

表 1. VB 型波動関数を初期関数にした HeH⁺ の FC-VP 計算

Order n	M	E (Req)	$\Delta E(\text{hartree})$ (Exact との差)	De(kcal/mol)	$\Delta De(\text{kcal/mol})$ (Exact との差)
0	3	-2.860293	0.1184	7.92	39.10
1	27	-2.956805	0.0219	51.64	-4.62
2	120	-2.971134	0.0075	46.75	0.27
3	366	-2.974826	0.0038	47.22	-0.20
4	748	-2.976053	0.0026	47.27	-0.25
Exact		-2.978706		47.02	

表 2. VB 型波動関数を初期関数にした LiH⁺ の FC-VP 計算

Order n	M	E (Req)	$\Delta E(\text{hartree})$ (Exact との差)
0	2	-7.720414	0.064125
1	60	-7.748189	0.036350
2	544	-7.775904	0.008635
3	2912	-7.779588	0.004951
Exact		-7.784539	

$\psi = \hat{A}\{1s(1)1s(2)2s(3)2s(4) 2px(5) 2pz(6)1s_H(7)\Theta\}$ とし、スピン対称性を満たすスピン関数 Θ を用いた。軌道は Clementi らの Slater 型基底関数を用いた[10]。積分計算は

Molpro(SMILES)を用いた。また $g = \sum_i r_i + x_i + y_i + z_i$ とした。

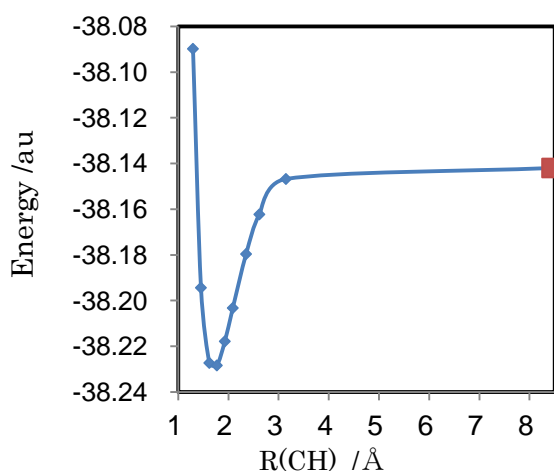


図 1. VB 型波動関数を初期関数にした FC-VP 法による CH のポテンシャルカーブ。赤■印は乖離極限のエネルギー

乖離エネルギーは 53.4kcal/mol と求まり、実験値 84.0kcal/mol とはまだ誤差がある。これらは、初期関数を改良したり、order を挙げることで克服できる。

発表当日は、これら本方法の詳しい内容や、さらに大きな分子に適用した結果を発表する。

Reference:

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **113**, 2949 (2000), [2] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93**, 030403 (2004); H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **72**, 062110 (2005) [3] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480 (2012). [4] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Rev. A, **72**, 062502 (2005). [5] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4486-4494 (2008). [6] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 240402 (2007). [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys., **142**, 084117 (2015). [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. **142**, 194101 (2015). [9] Hiroshi Nakatsuji, and Hiroyuki Nakashima, TSUBAME e-Science J., **11**, 8-12, 24-29 (2014). [10] E. Clementi and D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. **38**, 2686 (1963)

redundancy が大きい事が明らかとなっている。

【方法と結果】本研究を通し、初期関数は Valence Bond (VB) 型波動関数を用いた。例えば CH 分子の初期関数は

表 1 に示したのは本方法を HeH⁺ に適用した結果である。平行核間距離において、order=4 となり Exact との差は 2.6mhartree と求まっている。また、乖離エネルギー De も 47.27kcal/mol と求まり、正確な乖離エネルギーとの差は 1kcal/mol 以下である。表 2 に示したのは同様に LiH⁺ に適用した結果であり、rij 項が無いにもかかわらず約 5m hartree 程度の誤差で求まった。図 1 に示したのは本方法を CH 分子に適用して得られたポテンシャルカーブである。乖