

原子・分子のシュレーディンガー解に基づく量子化学の建設 自由完員関数理論とその応用

¹量子化学研究協会・研究所
○中辻 博¹, 中嶋浩之¹, 黒川悠素¹

Quantum Chemistry Based on the Exact Solution of the Schrödinger Equation: Free Complement Theory and its Applications

○Hiroshi Nakatsuji¹, Hiroyuki Nakashima¹, Yusaku I. Kurokawa¹
¹Quantum Chemistry Research Institute, Japan

【Abstract】 Free complement (FC) theory is an exact general theory for solving the Schrödinger equation. We formulated the FC theory in local and transferable mathematical structures that are common to the chemical formulas used daily in chemistry. Combining further with the efficient sampling methodology, we could develop a stable local Schrödinger equation (LSE) method that leads to the solution of the Schrödinger equation in chemical accuracy (within kcal/mol in absolute energy).

【序】 化学はこの宇宙や生物などを構成する物質世界—原子分子の複雑な構造体—を研究するサイエンスであり、その本質は、多様性である。しかしながら、驚くべきことにこのサイエンスのすべてはシンプルな量子原理、シュレーディンガー方程式やディラック方程式、によって支配されているのである。したがって、もしこれらの原理をフェルミオンやボソンの制約下で正確に解くことのできる有用な一般理論が存在すれば、現在いくぶん経験的なこのサイエンスの方法論を純粋に量子論的計算科学的なロジックに置き換えていくことができる。この目的に沿って私たちの研究所ではいわゆる”exact theory”を展開してきた。Free Complement theory (完員関数理論) がその代表である。

【方法】 FC 理論はとても使いやすい正確な理論であり、ある関数を初期関数として選ぶとその関数の数学的構造を持つ exact 波動関数を自動的に構築してくれる。この数学的構造は、どのようにとるかによって、理論の収束性や理解の仕方が異なるためとても大事である。昨年の本討論会で演者は分子構造式や化学反応式に代表される”chemical formula”の構造をこの数学的構造として表現する可能性について考察した。chemical formula は Dalton 以来の長い化学の歴史の上で作られてきた化学のエッセンスともいえるもので、最高の化学理論と考えられ、シュレーディンガー方程式の解はまさにそのような構造をとっているはずであると直感される。これにより、計算科学的に収束性が速く、化学者が持つ基礎化学概念を exact theory の立場から高めてゆくことができる理論の構築が可能である。chemical formula の特徴は locality と transferability であり、これが化学をシンプルにしプロダクティブにしている。その概念は基本的に order N 的である。[中辻 分子科学討論会 2016(神戸) 2G09 とその references]

このような立場から FC theory の初期関数を、化学者にとって馴染みやすい Valence Bond (VB) 的な表現と Molecular Orbital (MO) 的な表現を使って作成する。FC theory はとても flexible な理論であるので、そのような器にもなると考えている。Exact FC

theory では積分できない関数も含まれるため変分法は使えない。そこで Schrödinger 方程式そのものがあらゆるサンプリング点で成立しているという条件で変数を決める LSE 法によった。この方法は変分法の歴史に比してずっと若く、その改良も同時進行的に進めている。

表 1 は初期関数に VB 的な関数と局所 MO 関数を探り、FC theory の 2 次までの完員関数を使って系統的に計算した結果である。計算されたエネルギーはすべての分子について化学精度(1kcal/mol 未満)に収まっており、サンプリング計算の過程で得られたエネルギーの標準偏差も化学精度よりはるかに小さい。このことから、これらの分子全てについて、シュレーディンガー方程式の exact 解が計算されていると考えられる。

表 1. いくつかの小さな分子の FC 計算の結果

分子	電子数	FC-LSE			Estimated exact	
		次元	H-square error	エネルギー, E (a.u.)		
LiH	4	78	0.253 474 ±0.004 221	-8.070 440±0.000 128	0.067	-8.070 547 3
BH	6	346	0.989 326±0.002 196	-25.283 728±0.000 149	0.146	-25.283 961
CH	7	424	1.923 754±0.004 176	-38.478 607±0.000 261	0.247	-38.479
CH ₃	9	352	7.255 690±0.076 744	-39.833 572±0.000 929	0.645	-39.834 6
OH	9	1264	4.888 673±0.014 862	-75.737 359±0.000 930	0.001	-75.737 36
H ₂ O	10	965	6.225 278±0.033 919	-76.437 295±0.000 151	0.066	-76.437 4
C ₂	12	695	21.697 311±0.159 356	-75.925 958±0.000 603	0.340	-75.926 5
C ₂ H ₂ (Best atomic sampling)	14	821	12.541 928±0.085 263	-77.336 747±0.000 702	-0.908	-77.335 3
C ₂ H ₂ (C ₂ 分子の Sampling)	14	821	11.631 268±0.038 600	-77.334 915±0.000 596	0.242	-77.335 3
H ₂ CO	16	1098	28.508 543±0.224 189	-114.507 471±0.001 054	-0.044	-114.507 4
平均値(絶対値)					0.271	

図 1. H₂CO 分子の LSE 計算の過程

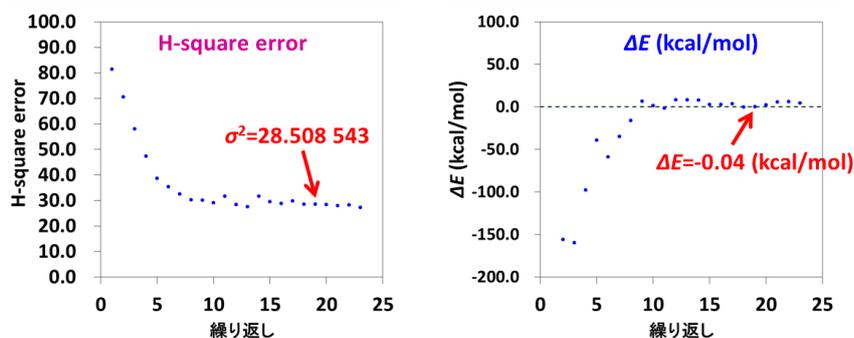


表 1 の最後に示した H₂CO 分子についてその LSE 計算による H-square error と exact エネルギーとの差 ΔE の収束過程を図 1 に、それらの平均値と標準偏差の計算を表 2 に示した。これらの諸量が滑らかに計算されている

表 2. H₂CO 分子の平均値と標準偏差の計算

サンプリング数	H-square error	エネルギー (a.u.)	$\Delta E = E_{FC-LSE} - E_{exact}$ (a.u.)	(kcal/mol)
16×10 ⁵	28.087 992	-114.508 726	-0.001 33	-0.83
17×10 ⁵	28.728 129	-114.507 737	-0.000 34	-0.21
18×10 ⁵	28.620 235	-114.506 176	0.001 22	0.77
19×10 ⁵	28.483 312	-114.508 268	-0.000 87	-0.54
20×10 ⁵	28.623 043	-114.506 444	0.000 96	0.60
平均	28.508 543	-114.507 471		
	±0.224 189	±0.001 054	-0.000 07	-0.044
Exact		-114.507 4		

ることが分かる。

これらの計算では、まず正確な結果を得ることを目指して、完員関数の数は十分すぎる位にとるという方針で計算した。その中には、不要な関数もまだ多く含まれていると考えられ、それらを識別できれば、より効率的で高速な計算が可能になると考えられる。

【謝辞】本研究の計算成果は、自然科学研究機構・計算科学研究センターの利用により得られたものであり、深く感謝いたします。