

Free-Complement Chemical-Formula (FC-CF) Theory

¹量子化学研究協会研究所
(量子化学研究協会)○中辻 博, 中嶋 浩之, 黒川 悠索

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

【Abstract】 We aim to combine two major principles of chemical science, Schrödinger equation and chemical formulas, to produce useful predictive theory in chemistry[1,2]. First, we propose chemical formula theory (CFT) as a general electronic structure theory of atoms and molecules that has a mathematical structure of chemical formula. Then, by applying the FC theory to the CFT, we can obtain the solutions of the SE in the structure of the chemical formula. This theory, FC-CFT, is not only accurate, but also useful for chemists since it expresses the solution of the SE in the language of chemists. When we deal with only the integratable functions of the FC-CFT, we obtain accurate useful variational theory called FC-CFT-V. With the FC-CFT-V, extensive calculations are possible for design chemistry. We explain the underlying concepts of the above theories and give some results.

【序】 化学の 2 つの主要原理、シュレーディンガー方程式と化学構造式を連携して有用な理論体系を作ることが、本研究の目的である [1,2]。ここでいう化学構造式は、分子構造式と化学反応式を含めての呼称で、化学者の日常の道具であり、その考えの表現の手段である。まず化学構造式の essence に忠実に原子・分子の電子構造論を作る。これが Chemical Formula Theory (CFT) である。次に、CFT 波動関数に FC theory(完員関数理論)を作用し、Chemical Formula の構造を持つシュレーディンガー方程式の解を得る。この理論を FC-CFT と呼ぶ。その解は化学者にも理解可能であり、数値の正確さに加えて、微妙な化学概念が表現され、化学者にとって極めて有用である。この FC-CFT の中の積分可能な完員関数のみを使って CFT より正確な変分理論、FC-CFT-V が得られ、計算によって化学を深く正確に知ることができる。この後、必要な対象のみ、積分不可関数も加えて解けば、exact な SE の解を得ることができ、化学設計を、ゆるぎない予言の下に行うことができる。

【CFT】 化学構造式から以下のことが示唆される。1. 分子は原子から作られていて、その構造は化学構造式を使って書ける。2. 原子の電子状態を全て使って、分子の全ての電子状態が作られる。3. 原子の電子状態はその I_p レベルまで全て詳細に Moore の Atomic Energy Levels にまとめられており、これを使って原子のどの状態まで必要かがあらかじめ知ることができる。分子についてはこれほど詳細なまとまった情報はない。4. 原子の必要な全ての電子状態を使って分子の基底・励起状態を作る。そこでは原子の各状態は分子の基底関数のような役割を果たす。5. ここで必要な原子間の相互作用は VB 法や MO 法の知識を使って記述する。VB 法は化学構造式の局所性とマッチングして能率がよい。 π フレームで delocalized structure が本質であれば、MO 法がよいが、電子が全分子に広がっているため計算能率が落ちる。6. この相互作用は変分法を使って記述する。そのため、得られた分子の基底・励起状態は、互いに直交・ハミルトニアン直交し、いずれも同程度の精度の記述となる。この様に、励起状態の記述が同時に得られることは大きなメリットである。これは原子の基底・励起状態を分子の記述の基底関数かのごとく使ったことに起因しており、別の基底関数

を使う他の方法より自然な方法である。7. CFT は始めから FC 理論の初期関数に使われることを想定して作られており、これに FC 理論を応用すると分子の exact な基底・励起状態が得られる。例えば原子 A の CFT 波動関数は(1)式のように書ける。

$$\psi_I^{A,CFT} = \sum_{m=0}^M c_m^I \phi_{0,m}^A, \quad (I=0, \dots, M) \quad (1) \quad \psi_I^{A,FC-CFT} = \sum_{m,I_m} c_{I_m,m}^I \phi_{I_m,m}^A, \quad (I, m=0, \dots, M) \quad (2)$$

ここで I は I 番目の状態を指し、 $\phi_{0,m}^A$ は m 番目の状態の CFT 法の完員関数である。互いの状態の波動関数を基底関数のように使って、各状態が書かれていることが分かる。

【FC-CFT】 FC 理論の常道により、CFT 法で使われた完員関数を初期関数として FC 法を応用すると、その完員関数が得られ、その線形結合により FC-CFT の波動関数が上の(2)のように得られる。(1)式の原子の初期 CFT 関数 $\phi_{0,m}^A$ から、FC 理論により完員関数の組が $\phi_{m,m}^A$ として得られ、その線形結合で系のシュレーディンガー解である exact wave function が書かれていることが分かる。分子の場合には、これらの式の m は、CFT で作られた完員関数を指し、CFT の段階での記述が exact の段階まで引き継がれるので、CFT レベルでの記述が系の記述の能率に影響を与えることが分かる。

【FC-CFT-V】 FC-CFT の完員関数には r_{ij} を含む関数があり、一般には積分できない。しかし、電子相関を主に担うこの関数は化学にはあまり関係しないことが、その無い MO 法や VB 法の成功からも見て取れる。そこで、とりあえずその項を外し、積分のできる完員関数のみを使って系を研究し、その化学を十分につかんでから、必要ならその核心部分だけを、 r_{ij} を含む関数も追加して exact にして計算する道も考えられる。この様な方法を FC-CFT-V 法と呼ぶ。V は variational を意味する。CFT よりも正確なレベルで変分計算を行うため、対象の化学をより高精度で、精緻に研究できる優れた方法である。この方法で CH 原子の基底励起状態の potential curve を研究した。その結果を図に示す。右の参照図は、エネルギーの絶対値は別として、ほぼ正しい結果で、我々の結果はこれをよく再現している。更にこの FC-CFT-V 法の計算に r_{ij} を含む関数も追加して exact な計算をすると、表に示した結果が得られる。下の2つの状態の平衡核間距離でのエネルギー値であるが、化学精度で正しいエネルギーを再現している。この FC-CFT の結果は、参照図のエネルギーよりはるかに安定である。この様に、現在の方法が化学研究に有用であることが分かる。他の応用例はポスター発表 2P120、2P121 等[1,2]で発表する。

Potential energy curves of CH with FC-CFT-V: order 2

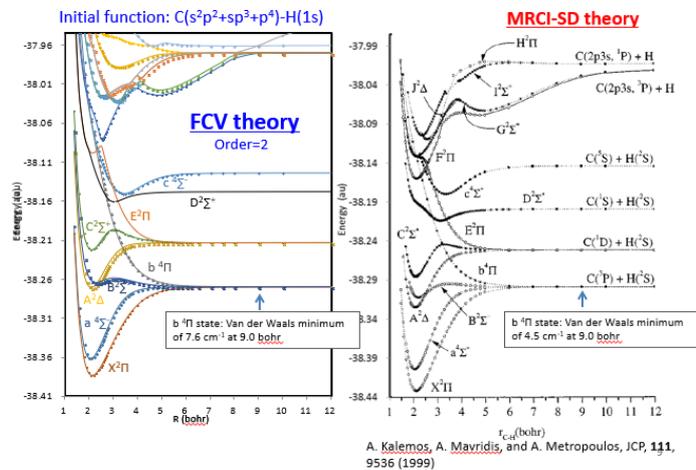


Table. Total Energy of CH molecule

	X ²Π state (R=1.120 Å)		a ⁴Σ state (R=1.111 Å)	
	Total Energy (au)	ΔE (kcal/mol)	Total Energy (au)	ΔE (kcal/mol)
FC-CFT-V (n=0)	-38.196 395	177.22	-38.199 555	158.12
FC-CFT-V (n=1)	-38.310 655	105.57	-38.295 753	97.79
FC-CFT-V (n=2)	-38.382 956	60.23	-38.361 116	56.80
FC-CFT exact	-38.477 684	0.825	-38.450 754	0.593
MRCI-SD	-38.421 7	35.93	-38.394 2	36.06
Estimated Exact	-38.479		-38.451 7	

【謝辞】 計算は分子研の計算機を使って行った。深く感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] Nakatsuji, Nakashima, Kurokawa, JCP, submitted.
- [2] Nakatsuji, Nakashima, Kurokawa, JCP, submitted.