

ICI 法の応用について

(京大院工) 中嶋 浩之, 石川 敦之, 中辻 博

1. 緒言

ICI 法とは、シュレーディンガー方程式の一般的解法として中辻により提案された理論である [1-3]。これまで多くの少数電子の原子・分子系に適用され、基底状態、励起状態共に非常に良い成果が得られ、シュレーディンガー方程式の正確な解への収束が確かめられている [2-4]。また、相対論的ディラック-クーロン方程式の解法へも拡張され、相対論特有の変分崩壊の問題を起こすことなく正しく解が求められることも分かっている [5]。ICI 波動関数は、初期関数および g 関数と呼ばれる二つの自由度を含んでいる。波動関数の性質を満足するものであればこれらは任意の関数を選択できるが、選択の仕方により正確な解への収束の速さが異なる。本研究の目的の一つは、様々な関数をテストすることでその収束性を調べ、多電子原子・分子系に適した関数の選択を調べることである。まず、ヘリウム原子の基底状態について調べたところ、対数関数を用いた場合の収束が非常に良く、世界で最も安定な波動関数を得ることに成功した。本研究の二つ目の目的は、この例を基にさらに多電子系への応用も行なうことである。多電子系では一般に解析的な積分が困難な場合が多いが、サンプリングの手法を取り入れることで任意の関数を用いた場合でも計算できる手法、Local Schrödinger Equation – Monte Carlo (LSE – MC) 法を提案した。その結果、ICI 法は任意の多電子原子・分子系への適用も可能になった。

2. ICI法

ICI 波動関数は、次式のように漸化式の形で定義される。

$$\psi_{n+1} = [1 + C_n g (H - E_n)] \psi_n \quad (2.1)$$

ここで、 $g (>0)$ は g 関数と呼ばれ、ハミルトニアンの特異点を除くために用い通常ポテンシャル関数の逆数のオーダーである。また、 C_n は変分パラメータである。ICI 波動関数に変分原理を適用することで収束したとき H-square 方程式が得られ、正確な波動関数に収束することが証明されている。また、次式のように収束の加速のため Free-ICI 法という手法を用い、生成された波動関数を互いに独立な関数に分けてそれぞれに変分パラメータを与える。

$$\psi_{n+1} = \sum_i^M c_i \phi_i \quad (2.2)$$

ここで、 $\{\phi_i\}^{(n)}$ は独立関数、 M はその総数であり Free-ICI 法の次元である。このように、ICI 法は初期関数 ψ_0 および g 関数の二つの自由度があり、これらの選択が収束の速さを決める。

3. ヘリウム原子の基底状態

ICI 法をヘリウム原子の基底状態の計算に適用した。様々な初期関数、 g 関数の選択を試したところ、以下のような対数関数を初期関数に導入した場合、非常に収束が速いことが分かった。

$$g = 1 + 1/V_{Ne} + 1/V_{ee}, \quad \psi_0 = (1 + \ln s + \ln u) \exp(-\alpha s) \quad (3.1)$$

ここで、座標系は (s, t, u) 座標を用い、 V_{Ne}, V_{ee} はそれぞれ核-電子ポテンシャル、電子-電子ポテンシャルである。Table 1 にエネルギーの収束の様子を示す。このように、正確な解への収束は非常に良く、少数以下 40 桁近い精度まで正確なエネルギーの値が得られ、変分的な意味において世界で最も安定な結果を得ることができた。対数関数が三体衝突の領域で重要であることは過去の研究からも議論されているが、今回導入した初期関数から生成される関数系はこれまでにない新しい関数 $(\ln u)$ も含んでいる。

Table1 ヘリウムの基底状態

n	M	α	Energy (a.u.)
0	3	1.657	-2.87 814 110 503 923
1	14	1.580	-2.90 370 949 959 537
2	50	1.595	-2.90 372 428 214 540
			...
20 ^a	10607	(2.000)	-2.90 372 437 703 411 959 831 115 924 519 440 444 359 889
22 ^b	13599	(2.100)	-2.90 372 437 703 411 959 831 115 924 519 440 444 663 061
23 ^b	15548	(2.150)	-2.90 372 437 703 411 959 831 115 924 519 440 444 667 970
25 ^b	20013	(2.250)	-2.90 372 437 703 411 959 831 115 924 519 440 444 669 449
Ref. [6]	10259		-2.90 372 437 703 411 959 831 115 924 519 440 444 004 95

a: ln(u) terms are added from n=9, b: ln(u) terms are added from n=11

4. Local Schrödinger Equation – Monte Carlo (LSE – MC) 法

ICI 波動関数を求める場合、未知の変分パラメータ $\{c_i\}^{(n)}$ を決定する必要がある。通常、多電子系では解析的な積分が困難な場合が多く、行列要素を解析的積分により求めることは難しい。このため、多電子系を計算するために sampling の手法を用いる。正確な波動関数であれば、あらゆる電子座標で Local Energy ($E_L(\mathbf{x}) = H\psi(\mathbf{x})/\psi(\mathbf{x})$) は定数となる。ICI 波動関数は潜在的に正確な波動関数の構造を持っているので、適当な電子座標をシュレーディンガー方程式に代入することで未知のパラメータ $\{c_i\}^{(n)}$ を決める決定方程式を得ることができる。

$$\mathbf{AC} = \mathbf{BCE}, \quad \mathbf{A}_{ij} = H\phi_j(x_i), \mathbf{B}_{ij} = \phi_j(x_i) \quad (4.1)$$

逆に、この方法は正確な波動関数の構造を持っていない任意の試行関数への適用は難しい。上式は線形方程式だが、 \mathbf{A}, \mathbf{B} は共に非対称な行列であるため数値的に解くことが困難である。これを解決するために、両辺から \mathbf{B}^\dagger をかけることで数値的に安定な方程式を得ることができる。

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}, \mathbf{S} = \mathbf{B}^\dagger \mathbf{B} \quad (4.2)$$

ここで、 \mathbf{S} は正定値対称行列であり、sampling 数を増やすことで \mathbf{H}, \mathbf{S} はそれぞれハミルトニアン行列、オーバーラップ行列に帰着し解は変分解に近づく。sampling 点は Monte Carlo 法により、正確な波動関数に近い電子密度 Ψ^2 の分布を持った乱数点を採用した。

Table2 に、簡単な原子・分子系に適用した結果を示した。表中における σ^2 、 $\text{Var}(E)$ は以下のように定義され、それぞれ正確な波動関数との誤差、sampling 法による統計誤差を示す量である。

$$\sigma^2 = \langle E_L^2 \rangle - \langle E_L \rangle^2, \quad \text{Var}(E) = \frac{\sigma^2}{N-1} \quad (4.3)$$

ここで、 N は sampling 数である。すべての系で、エネルギー値は mH(kcal/mol)の化学精度まで正しく求まった。ICI 法の繰り返しを進め、正確な波動関数の構造に近くなるほど σ^2 の値は減少し、少ない乱数点でも正しく解が求まることが分かる。

また、Li の計算では対数関数を採用した。通常の間数を用いた場合に比べ収束が良く σ^2 の値は小さい。初期関数、 g 関数の適当な選択により、速い収束も可能であることが分かった。このように、LSE – MC 法は多電子系のシュレーディンガー方程式を解くにあたり、非常に有用となる可能性が示された。

Table2 LSE – MC 法による結果

n	M	σ^2	Var(E)	Energy (a.u.)
H₂ molecule				
3	117	3.498E-03	3.50E-10	-1.174 236
4	344	3.617E-04	3.62E-11	-1.174 483
Exact		0		-1.174 475
Li atom				
5	714	1.194E-03	1.19E-10	-7.478 209
6	1386	5.572E-04	9.92E-11	-7.478 149
5 (log type)	1581	5.392E-05	5.50E-12	-7.478 092
Exact		0		-7.478 060

References [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2949, 2000. [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 030403, 2004. [3] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, **72**, 062110, 2005. [4] Y. Kurokawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A*, **72**, 062502, 2005. [5] H. Nakatsuji, H. Nakashima, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 050407, 2005. [6] C. Schwartz, *Int. J. Mod. Phys. E*, **15**, 877, 2006.