

Schrödinger 方程式の一般的解法と Giant SAC/SAC-CI 法の提案

(京大工・量子化学研究協会) 中辻 博

1. 理論化学のトリニティ：理論化学・計算化学の発達の歴史の中で、常に最も強く求められてきたことは、その予言能の精密性・定量性と大きな系への適用可能性であった。さらに、基底状態・励起状態などの任意の状態を扱える理論が求められた[1]。本講演ではこの精密化・巨大化・任意の電子状態をテーマとして演者の研究室で取り組んできた最近の研究の成果を紹介する。

2. Schrödinger 方程式の一般的解法

Schrödinger 方程式は、Dirac[2]の有名な言葉にあるとおり、化学を律する方程式であり、あらゆる量子化学研究の源と言える原理である。原子価結合法、分子軌道法、電子相関理論と繋がる state-of-the-art modern quantum chemistry の流れは、この方程式を解こうとする努力の軌跡であり、full CI がその終着駅にある。しかし、full CI といえども、Schrödinger 方程式の真の解からはほど遠く、この立場からの探索は「道遠し」の感が否めない。

Schrödinger 方程式 $H\psi = E\psi$ は解析的な式であり、その解である波動関数 ψ も解析的な関数である。

ハミルトニアン H は系を厳密に定義し、これが Schrödinger 方程式の解 ψ (これを exact な ψ と呼ぶ) を決めているのであるから、 ψ は $\psi = f(H)\psi_0$ と書くことができるはずである。ここに ψ_0 は適当な初期関数である。この関数 $f(H)$ が分れば問題は解けたことになるので、この探索を「正確な波動関数の構造論」(Structure of the exact wave function) と捉えて研究を開始した[3]。程なくこの関数が一個の変数 C を含む時、正確な波動関数の構造は $\delta\psi = (H - E)\psi \cdot \delta C$ で表現できることがわかった[4]。この式を満たす式の一つに、漸化式 $\psi_{n+1} = [1 + C_n(H - E_n)]\psi_n$ で定義される ICI (iterative complement interaction) 関数がある。ICI 法の収束関数は先の条件を満たすので、exact であることが保障される。さらにこの原理は励起状態も含んでいる。

この ICI 関数を変分法で解こうとすると H^3 など、 H の高次項が現れる。ところが、原子・分子系の H は核-電子引力項などに $1/r$ の形のポテンシャル V を含んでいるため、適当な関数 ϕ の $n \geq 3$ の積分、 $\langle \phi_A | H^n | \phi_B \rangle$ は無限大に発散する。そのため、このアプローチはここで「万事休す」になってしまう。この問題を singularity problem と呼んでいる。この問題は一見非常に深刻であるが、簡単に解ける[5]。Schrödinger 方程式 $(H - E)\psi = 0$ の代わりにそれと等価な Scaled Schrödinger 方程式 $g(H - E)\psi = 0$ を導入するのである。ここに座標の関数 $g(r)$ は scaling function と呼ばれ、常に正で、 V が singular な位置でだけ V の逆数と同程度の零になることができる。Scaled Schrödinger 方程式を ICI 法で解くと、 $\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)]\psi_n$ となり、singularity problem は現れず、正確な解に到達することができる。この方法は微分操作しか含まないので(微分はいつでも可能)、どんな分子にも比較的容易に適用できる。

上の式の右辺に含まれるあらゆる独立な解析関数 (M 個) を $\{\phi_i\}$ とし、そのすべてに独立な変分係数を与えて作った関数、 $\psi_{n+1} = \sum_i^M c_i \phi_i$: free ICI 関数、はより早く収束する。またこの方法は、前回の結果に依存しないので、精度落ちすることもなく、任意の ψ_{n+1} を直接計算できる。実際、この方法で幾つかの簡単な原子・分子の計算を解析的行ったところ、He, H₂ については世界で最も良い波動関数を[6,7]、その他についても極めて優れた波動関数を計算することができた[1]。 ψ_0 の幅を広げれば、励起状態も同時に容易に求まる[8]。

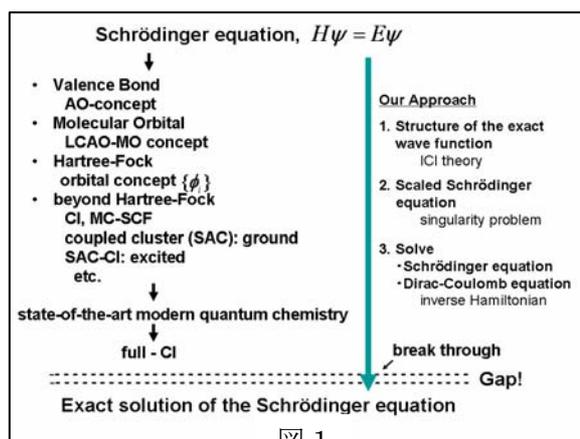


図 1

この方法で化学をするには、普通の分子がこの方法で解けなければならない。一般に任意の解析関数は積分できるとは限らないので、積分操作を含まない方法で free ICI 関数を決めることが必要である。ところで、free ICI 関数は potentially に exact な関数であるから、そのような方法が存在する。Schrödinger 方程式はもともと local な式であり、free ICI 関数を代入すると $\mathbf{AC} = \mathbf{BCE}$ をうる。ここに $A_{ij} = H\phi_j(r_i)$ 、 $B_{ij} = \phi_j(r_i)$ である。式の性質を良くするため、左から \mathbf{B}^T をかけて、 $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$ をうる。H、S はそれぞれハミルトニアン行列、重なり行列に近い意味をもつ。この式を Local Schrödinger 方程式(LSE)と呼んでおり、 r_i を Monte Carlo 法でサンプリングして、free ICI 関数を決定することができる。このプロジェクトの展開には思わぬ時間が掛かったが、現在では、ほぼ見渡せるところに到達した。表 1 のデータは、まだ未熟な部分もあるが、その一例である[7]。

表 1 LSE 法による結果

n	M	σ^2	Energy (a.u.)
Be atom			
4	885	2.827E-01	-14.666 109
5	2384	1.169E-01	-14.667 454
Exact		0	-14.667 355
He₂⁺ molecule			
3	511	9.106E-02	-4.988 191
4	2364	3.466E-02	-4.993 510
Exact		0	-4.994 643

相対論効果が重要になるときも、Dirac-Coulomb 方程式の一般解法として、上記の方法を殆んどそのまま拡張できる[9]、時間依存の場合にも展開できる[10]ので、本方法は基本的には化学の全領域をカバーしている。このように、量子力学と量子化学の基本方程式を解く一般的な方法が、私たちの研究室によって基礎的にはほぼ確立された。今後の展開が今まで以上に重要である。

3. 分子性結晶に対する Giant SAC/SAC-CI 法

SAC/SAC-CI 法は分子の基底状態と singlet から septet までの励起状態・イオン化状態等を、そのエネルギー・グラジエントと共に計算することのできる電子相関を含んだ方法で[11] Gaussian03 に導入され世界で広く使われている[12]。巨大系にこの方法を展開する理由は、この理論がサイズに対する無矛盾性を持っていること、kcal/mol の精度があること、任意の電子状態に応用できて、広範な化学を研究できること、にある。ここでは、この方法を環状分子性結晶に展開する。これによって、SAC/SAC-CI 法が小分子の fine spectroscopy[13]から、中程度の生物活性分子[14]、さらに、巨大分子へと、同じ方法論でシームレスに繋がる意義は大きい。

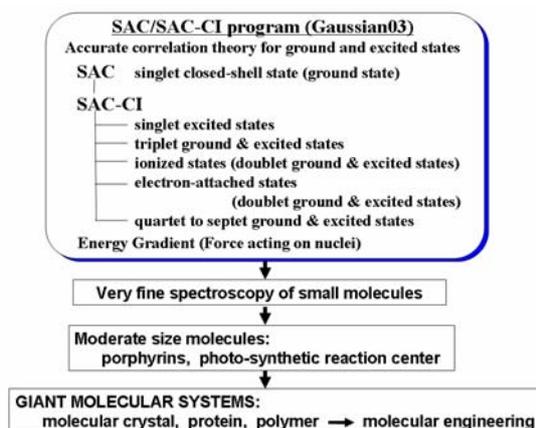


図 2

SAC 波動関数は $\Psi^{\text{SAC}} = \exp(\sum C_I S_I) \Psi_0$ 、SAC-CI 波動関数は $\Psi^{\text{SAC-CI}} = \sum d_K R_K \Psi^{\text{SAC}}$ で書かれ、理論を構成するには、参照関数 Ψ_0 とそれを構成する分子軌道を定義し、この分子軌道を使って励起演算子 S_I, R_K を定義する必要がある。尚、係数 C_I, d_K から、相互作用の化学が分かる。

詳細は省略するが、得られた SAC/SAC-CI 波動関数は、size-extensivity と size-intensivity を満足し、巨大系でありながら kcal/mol の議論ができる。逆に、たとえば SD-CI 法の結果はこれらの性質を満たさないため、巨大系にはまったく使えない。ここでは、giant SAC/SAC-CI 法をエチレン・水・ホルムアルデヒドの 50-500 量体の環状分子結晶に応用し、基底状態、分極型励起状態、電子移動型励起状態のポテンシャル曲線など、その化学を研究した結果について報告する[15]。その結果は、この方法が分子性結晶の分子工学的研究に有用であることを示している。

4. 謝辞：下に示した共同研究者と、文科省の特別推進研究・学術創成研究に深く感謝する。

[1] H. Nakatsuji, Bull. Chem. Soc. Jap. 78, 1705 (2005). [2] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London), A123, 714 (1929). [3] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 113, 2949 (2000). [4] H. Nakatsuji, E.R. Davidson, J. Chem. Phys. 115, 2000 (2001). [5] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 93, 030403 (2004); Phys. Rev. A, 72, 062110 (2005). [6] Y. Kurokawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, Phys. Rev. A, 72, 062502 (2005). [7] 中嶋, 石川, 中辻, 3P046. [8] 土方, 中嶋, 中辻, 4P037. [9] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Phys. Rev. Lett. 95, 050407 (2005). [10] 発表予定. [11] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978); 67, 329, 334 (1979); <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab/sacci.html>. [12] M.J. Frisch, et al. GAUSSIAN03, Gaussian Inc., 2003. [13] M. Ehara, Y. Ohtsuka, H. Nakatsuji, M. Takahashi, Y. Udagawa, J. Chem. Phys. 122, 234319 (2005). [14] H. Nakatsuji, J. Hasegawa, K. Ohkawa, Chem. Phys. Lett., 296, 499 (1998). [15] 宮原, 福田, 中辻, 4P039.