

## シュレーディンガー精度のシミュレーションを目指して

中辻 博\*

## Toward Simulations in Schrödinger Accuracy

Hiroshi Nakatsuji\*

Key words: Schrödinger equation, General Solution method, Schrödinger accuracy, simulation

## 1. 序

シミュレーション科学の夢は現象の完全予測であろう。筆者は門外漢であるため、小稿では偏視的な記述も出てこようが、お許し願いたい。現象の完全予測のためには、シミュレーションに用いる理論が原理的に正確であり、それを高速で解く手法が絶対に必要である。天体の運行の予測や惑星探索などを例にとると、ここではニュートン力学と僅かの相対論が基本原理であり、このような対象にはそれを解く道筋はある程度明快に確立されている。火星探検や「はやぶさ」の快挙<sup>1)</sup>など素晴らしい実例が沢山ある。その成功の基になっているのは、これらの原理が正確であると同時に、それをその原理本来の精度で解く（シミュレーションする）ことが可能なことによる。他方、本稿の対象である原子・分子系や生物系では、その基本原理は量子力学的原理であり、精度の高いシミュレーションをするためには、例えばシュレーディンガー方程式をその方程式本来の予測精度で解くことが必要になる。しかし、これがそもそも大問題で、水素原子を除く多電子系で、この方程式を水素原子と同じくらいの精度で解く企ては、1926年以來80年にわたって多くの科学者が試みたにもかかわらず、成功しなかった。かの天才ディラックですら、1929年の論文の中で、早々と諦めてしまった<sup>2)</sup>。筆者の専門は量子化学理論の構築であり、シュレーディンガー方程式が化学の世界を支配している以上、また、この方程式の予言力が格段に高

精度でしかも莫大であることが、色々の事例から予想されるだけに、そう易々と諦める訳にも行かず、若いころからの夢として、色々なアプローチを試みた。2000年を迎える喧騒の中で、ふとしたアイデアがきっかけで、もしかしたら解けるかもしれないと思うようになり、以来そのアイデアを温め発展させてきた。ただ、多くの天才が試みながら成功しなかった事を、化学で対象とする普通の分子で実現することは（「原理的に」というのなら簡単である意味もう済んでいる）そうた易いことではない。本稿では私たちが採用している方法の背景とその説明、そして、その方法の進化について、許される紙数の範囲内で、書く努力をしてみる。最近同じような目的でレビューを書いたので<sup>3)</sup>説明の素材はそれに近いものを使うことにする。

まず、水素原子の場合シュレーディンガー方程式はどのくらいの精度で実験を予言するのか、さらに相対論効果を考慮したディラック方程式はどうか、これをまず見てみよう。水素原子の場合、これらの方程式は厳密に解析的に解くことができ、全エネルギーと励起エネルギーに対して、表1にまとめた結果を与える。その正確さを探るため、これを実験値と比較した。まず基底状態のエネルギーを見ると、シュレーディンガー方程式は4~5桁、ディラック方程式は5~6桁、実験値を再現している。励起エネルギーについても、それぞれ5桁、6桁を再現している。シュレーディンガー方程式は励起状態の小さなエネルギー差を表現できないが、ディラック方程式は角運動状態の異なる二つの状態を区別できる。この様にディラック方程式はシュレーディンガー方程式より高精度であるが、シュレーディンガー方程式でも化学精度を優に超える予言

\* 量子化学研究協会研究所  
Quantum Chemistry Research Institute

表 1 水素原子のエネルギー (原子単位: 0.001 au=0.6 kcal/mol)

	基底状態のエネルギー	基底状態から励起状態への励起エネルギー		
		2s(1/2)	2p(1/2)	2p(3/2)
実験	-0.499733191	0.374799317	0.374799158	0.374800821
シュレーディンガー方程式	-0.499727840	----- 0.374795880 -----		
ディラック方程式	-0.499734490	--- 0.374800452 ---	0.374802115	

力を持っていることが分かる。この様に量子力学の原理も、古典力学の原理に劣らず、すごい高精度で現実を予言する能力がある。しかし、実際解けたのは、水素原子だけで、二電子以上の系になると、すでに述べたように、正確な一般的解法は存在しなかった。もし、どんな原子や分子でも解ける理論があったら、すごい予言力が得られることは間違いなく、そんな理論を作りたいという夢に駆られる。この夢は、シュレーディンガー自身、この水素原子の結果を発表した時いらい持ったに違いない夢であり、これを「シュレーディンガーの夢」と呼ぶことにする。

これに対してディラックは 1929 年にある論文<sup>2)</sup>の冒頭で次のように述べている。「量子力学の一般理論は、今やほぼ完成し、……物理学の大部分と化学の全体の数学的理論に必要な基礎的物理学法則は完全にわかっている…… 困難は、ただ、これらの法則を厳密に適用すると複雑すぎて解ける望みのない方程式に行きついてしまうことにある。したがって、量子力学を応用するための実用的な近似方法を発展させ、過度の計算を行うことなしに、複雑な原子集合体の主だった性質を説明できるようになることが望ましい。」この文章は一見妥当なように見えるかもしれない。しかしよく読んでみると、この文章は量子力学の原理が化学を支配しているという下線を施した部分を除いて、「量子力学の基礎方程式は解けない。従って理論家としては近似理論で満足することとし、それを使って化学を‘説明’出来たら良しとしよう。」という事であり、上に書いた「シュレーディンガーの夢」から見ると、許せないほどの妥協である。実際その後も多くの方がシュレーディンガー方程式を解く努力をされたのであるが、実際は成功せず、この状況が 80 年の長きにわたって続いたのである。むしろ色々な教科書で、「この方程式は解けない。従って云々」と、枕詞にまでなっていた。しかし、この方程式を解く方法にはあり、しかも原理的には簡単である。その説明がこの小文の主題であり、これを出発として、シュミレーション理論にまで成長させたいという願いが背景にある。

## 2. 正確な波動関数の構造

量子論の応用で最もよく用いられる理論は、変分法であろう。変分法は親切な理論であり、これを使えばとりあえずその空間での最善の解が得られる。ただ、それも大抵はシュレーディンガー方程式の正しい解ではない。その理由は、その変分空間に正しい解が含まれていないからである。しかし、厳密解を常に変分空間の中に含めることは簡単であり、そのような波動関数は「正確な波動関数の構造を持っている」という<sup>4)</sup>。この定理の導出が私たちの理論の出発点である。

今、三つの等価な式を比較する。その一つはシュレーディンガー方程式

$$(H - E)\psi = 0 \quad (1)$$

であり、正確な波動関数  $\psi$  を定義する。 $H$  はハミルトニアン演算子、 $E$  はエネルギーである。変分原理は、波動関数の記述に際して適当に導入された変分パラメータ  $C$  に関する変分を  $\delta\psi$  として

$$\langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle = 0 \quad (2)$$

と書ける。変分原理は仮定した関数空間の中でベストな解を与える。これに対して次の H-二乗方程式は、

$$\langle \psi | (H - E)^2 | \psi \rangle = 0 \quad (3)$$

容易に証明されるように、正確なシュレーディンガー方程式の解  $\psi$  についてだけ成立する。この三つの式から、次の重要な定理が得られる。

定理: 1 個の(変分)変数  $C$  を含むある関数  $\psi$  が次の関係を満たすとき

$$\delta\psi = (H - E)\psi \propto \delta C, \quad (4)$$

その関数は正確な波動関数の構造を持っている。なぜならその変分解は同時に H-二乗定理を満たし、従ってシュレーディンガー方程式の解である事が保証されるからである。

証明: (4)式を(2)式に代入して得られる式が、任意の  $\delta C$  について成立する条件から、(3)式を得る。つまり、(4)式の構造を持つ関数  $\psi$  の変分解は、(3)式も同時に満たし、従ってシュレーディンガー方程式の解である。(証明終)

(4)式で定義される正確な構造を持つ波動関数には、

次のようなものがある。

1) 繰り返し完員関数法 (iterative complement function (IC) method) :

$$\psi_{n+1} = [C_{n,0} + C_{n,1}(H - E_n)]\psi_n \quad (5)$$

ここで、 $E_n = \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle$  である。二つの係数は変分変数であり、規格化条件から実際の変数は繰り返し計算ごとに一個だけである。適当な関数  $\psi_0$  から出発して上の式に従って関数  $\psi_1$  を作り、係数  $C_{0,0}, C_{0,1}$  を変分法で計算する。次にこの  $\psi_1$  を使って同様に  $\psi_2$  を作り、としていくと、収束関数は(4)式を満たし、シュレーディンガー方程式の正確な解になる。完員関数の意味は後程説明する。

2) 自然関数法 (exponential function (EF) method) :

$$\psi = \exp[C(H - E)]\psi_0 \quad (6)$$

この場合まったく一つの係数で正確なシュレーディンガー方程式の解を記述することができる。この式は時間依存のシュレーディンガー方程式を虚時間発展させたものと同等であるが、「虚時間」という実体のない概念を導入する必要はなく自然に導出される。

上の2つの解法は、いずれも広い有用性を持つ方法の構築の出発点になる式であり、十分吟味する値打ちのある式である。幾つかの考察については、引用論文を参照されたい<sup>3,5</sup>。使い勝手という点では、演算子を線形にしか含まない IC 法の式が優れており、以下これを使って考えていくことにする。

例えば  $\psi_0$  に Hartree-Fock を使い、ハミルトニアンに Hartree-Fock 軌道を基底にした第二量子化表示を使って、繰り返し完員関数法を応用していけば、この表示における正確な解である Full CI 解が得られるはずである。実際その通りである<sup>6</sup>。实例は中辻・江原の論文[\*]を見ていただきたい。ただ一個の変数の2次元対角化を何回か行うだけで Full CI 解が得られる。(5)式のこの直截的な応用は、後に述べる問題があるため収束は遅いが、それを正した方法を使うと、驚くほど速く Full CI 解に収束する<sup>7</sup>。実用上はこの問題を持っていない General Singles&Doubles (GSD) の方法が優れており、Full CI 解への収束も早い<sup>8</sup>。

Full CI の問題は、その解と言えども最初に導入した基底関数が張る空間での完全解にすぎないことである。例えばブアーな基底関数に基づく Full CI 解がシュレーディンガー方程式の解だと思ふ人はいないであろう。じっさい、正確な解が満たすべき必要条件の多くを普通の Full CI 解は満たさない。カスプ条件、Hellmann-Feynman 定理、等。そこで、シュレーディンガー方程式の解析的な解を求める方向にスイッチしよう。

### 3. 積分発散の困難

では、(5)式の繰り返し完員関数法を使って、普通の原子・分子のシュレーディンガー解を求める事を考えよう。 $\psi_0$ には系の適当な近似解析関数を使い、ハミルトニアン  $H$ には、普通の Born-Oppenheimer 型の表現

$$H = \sum_i -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

を使う。(5)式に対する永年方程式は

$$(H_n - E_{n+1} S_n) C_n = 0 \quad (8)$$

であり、 $C_n$ は係数  $C_{n,0}, C_{n,1}$ を要素とする二次元の縦ベクトル、 $H_n, S_n$ は

$$H_n = \begin{pmatrix} \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle & \langle \psi_n | H^2 | \psi_n \rangle \\ \langle \psi_n | H^2 | \psi_n \rangle & \langle \psi_n | H^3 | \psi_n \rangle \end{pmatrix}, S_n = \begin{pmatrix} \langle \psi_n | \psi_n \rangle & \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle \\ \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle & \langle \psi_n | H^2 | \psi_n \rangle \end{pmatrix} \quad (9)$$

で与えられる二次元のハミルトニアン行列と重なり行列である。まず最初の  $\psi_1$  を、変分法を使って計算しよう。すると、(9)式の中にある積分  $\langle \psi_0 | H^3 | \psi_0 \rangle$  を計算しなくてはならない。しかし、この積分は(7)式のハミルトニアンに含まれるクーロンポテンシャル項の存在のために無限大に発散する。一般に近似波動関数  $\tilde{\psi}$  の  $m$  次のハミルトニアン積分は  $m$  が3以上の時無限大に発散する(証明は、例えば文献<sup>3</sup>)。

$$\langle \tilde{\psi} | H^m | \tilde{\psi} \rangle = \pm\infty \quad (m \geq 3) \quad (10)$$

そのため(8)式の永年方程式は解けない。この困難を「積分発散の困難」と言う。原子・分子のハミルトニアンは必ずクーロンポテンシャルを含むから、この発散の困難は必ず起こる。したがって、この困難を克服しなければ、原子・分子のシュレーディンガー方程式を解析的に解くことはできない。

この困難を克服する方法として、筆者は2つの方法を提案した。一つはシュレーディンガー方程式の代わりに、ハミルトニアンの逆数を演算子とする「逆シュレーディンガー方程式」

$$H^{-1}\psi = E^{-1}\psi \quad (11)$$

を解くことである。この式はもとのシュレーディンガー方程式と等価である。解析型のハミルトニアンではなく、その行列を使う場合などには、この方法は有用である。もう一つの方法は、次の「縮約シュレーディンガー方程式」を導入することである。

$$g(H - E)\psi = 0 \quad (12)$$

ここで、 $g$ は縮約因子と呼ばれ、波動関数と同じく粒子座標の関数で、常に正であるが、ポテンシャルの発散点  $r_0$  では次の形でゼロに収束する関数である。

$$\lim_{r_0 \rightarrow 0} gV = a \quad (13)$$

ここに  $a$  は有限の値である。この条件は、 $g$  が発散点の情報に消してしまわないために必要である。なぜなら、発散も物理現象であるから。こうして我々は常に  $g^{-1}$  を定義することができるから、これを(12)式の左から掛けることができ、従って、縮約シュレーディンガー方程式はもとのシュレーディンガー方程式と等価である。縮約因子  $g$  としてよく使うのは、

$$g = \sum_{i,A} r_{Ai} + \sum_{i < j} r_{ij} \quad (14)$$

である。縮約シュレーディンガー方程式を使うと(5)式の繰り返し完員関数法は次式

$$\psi_{n+1} = [C_{n,0} + C_{n,1}g(H - E_n)]\psi_n \quad (15)$$

のように書かれ、 $g$  因子の存在のため(9)式の発散も防止され、正確な波動関数に収束する。(14)式の  $g$  を使うと一般的には(15)式の波動関数の中に発散する項も入ってしまうが、そのような項は物理的でないので捨てればよい。

#### 4. 自由完員関数法 (Free Complement (FC) Method)

(15)式の繰り返し完員関数法を何度か行くと、右辺は解析関数の和である。これが正確な波動関数を記述していることを考えると、右辺の中に含まれるすべての独立な解析関数を自由にやって、それぞれに独立な係数を与え、次のように書くと

$$\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i \phi_i \quad (16)$$

これは、(15)式よりも変数の数も多く、収束が速いと思われる。この方法は、「自由完員関数法」と呼ばれ、私たちが最もよく使っている方法である。この式は線形変形型の式であるから、基底状態だけでなく、励起状態も同時に計算することができる。最低エネルギー状態が基底状態、高いエネルギー状態が励起状態にあたる。

自由完員関数法で得られる波動関数は、それを作るとなった(15)式のオーダー  $n$  が大きい程正確になる。 $n$  が十分大きければ得られる波動関数は正確なシュレーディンガー方程式の解になることは保証されているので、この表現そのものが正確な波動関数の十分な表現であると言うことができる。ただこの段階では係数  $c_i$  は決まっていないので、波動関数のこのような表現を *potentially exact* な表現と言う。実際の計算では、その目的に応じて化学精度(kcal/mol または *mili-hartree*

の精度)や、分光学精度( $10^{-6}$  hartree の精度)を要求することになり、それに必要なオーダーの計算をすることになる。

図1に自由完員関数法(FC法)による計算の流れを概観した。以下、この図に沿って説明していこう。FC法では上に述べたようにハミルトニアン  $H$  と適当な初期関数  $\psi_0$  を使って完員関数の組  $\{\psi_i\}$  をつくる。(  $g$  はハミルトニアンから作られるので、このように言うてよい。)そしてこの完員関数の組  $\{\psi_i\}$  が(16)式の形で、シュレーディンガー方程式の解を正確に記述する。つまり、図1に示したように「ハミルトニアンが自らの解の完全基底をつくる。」と言うことができる。 $\phi_i$  を完員-complement-関数と呼んだ理由は、 $\phi_i$  の一つ一つが完全基底(*complete basis*)のエレメントであることに基づいている。上の *potentially exact* という表現も同じような事実による。しかもこの完員関数はいつも解析的な関数であることも重要である。

私たちの理論の大きな特徴の一つは、この理論構造にある。これは従来の量子化学理論にはなかったものである。例えば、多くの方が使っている分子軌道法を例にとると、計算を始める前にある基底関数を選び、これを使って分子軌道を計算する。そしてさらに精度の高い波動関数が必用な時には *coupled cluster* 法や、さらには *full CI* 法によって計算する。この *full CI* 法による結果がベストな波動関数であるが、選んだ基底関数の欠陥をそのまま反映することになる。この様に、既存の量子化学計算では、計算結果の精度が最初に選んだ基底関数に大きく依存し、しかも、どのような基底関数を選ぶのがベストかという理論もない。経験の世界である。しかも、頑張っても *full CI* 迄行っただとしても、それは正確なシュレーディンガー方程式の解とは言えない。例えば、カスプ条件を満たしていない等。

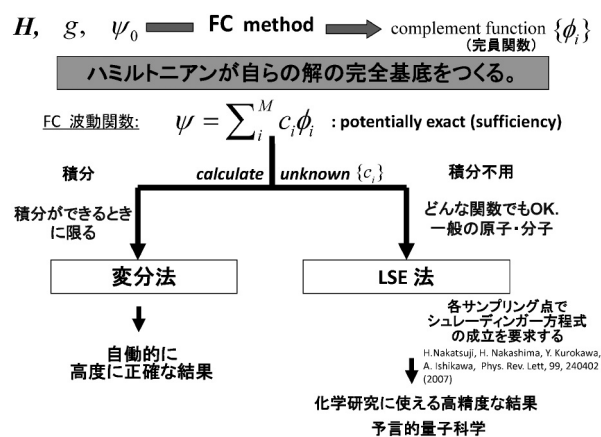


図1 私たちの理論の流れ

表 2 FC-変分法によるヘリウムの基底状態のエネルギー

$n$	$M_n$	エネルギー <sup>a</sup> (a.u.)
0	2	-2.865 370 819 026 71
1	10	-2.903 536 812 281 53
2	34	-2.903 724 007 321 45
3	77	-2.903 724 375 094 16
4	146	-2.903 724 377 022 34
...	...	.....
26	20386	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 446 696 840 21
27	22709	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 446 696 905 37
Schwartz	10259	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 440 049 5

しかも、よい基底関数を使ったり、系が大きくなると、full CI は急速に大きくなり、事実上実行不可能になる。ある程度の基底で計算可能な分子は、最近でも、窒素分子  $N_2$  程度である。この様に、既存の量子化学理論では正確なシュレーディンガー方程式の解に確実に到達できる理論はなく、しかも基底関数の選択がいつもクリティカルである。この基底関数の問題を私は「基底関数の悪夢」と呼んでいる。私たちの理論では、この基底関数にあたるものは完員関数であり、これは上のように自動的に作られるので、「基底関数の悪夢」は私たちの理論には存在しない。

元に戻ろう。ハミルトニアンは微分演算子と可積分演算子だけからなるので、この完員関数の生成過程には、数学的な問題は存在しない。また、完員関数の関数形は用いる  $\psi_0$  による。もし  $\psi_0$  にスレーター型の関数を使えば、完員関数はスレーター型になり、ガウス型を使えば、ガウス型になる。いずれの場合も正確な解に収束することは、上に証明した通りである。微分の特長から、同じオーダーなら、ガウス型の方がスレーター型より関数の数が(約3倍)多い<sup>9)</sup>。

## 5. 変分法による基底状態と励起状態の計算

こうして正確な波動関数が完員関数の線形和で表された((16)式)。すると残る仕事はその係数を確定することである。常法的方法は(16)式に変分法を応用して計算することである。そうすると、次の永年方程式が得られる。

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{C} = 0 \quad (17)$$

ハミルトニアン行列  $\mathbf{H}$  と重なり積分行列  $\mathbf{S}$  の要素は

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \mathbf{H} | \phi_j \rangle, \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (18)$$

である。この積分の計算は完員関数が比較的簡単な特に小さな原子・分子、例えばヘリウム、 $H_2^+$ 、 $H_2$  などは容易である。その一例として、以下にヘリウムの

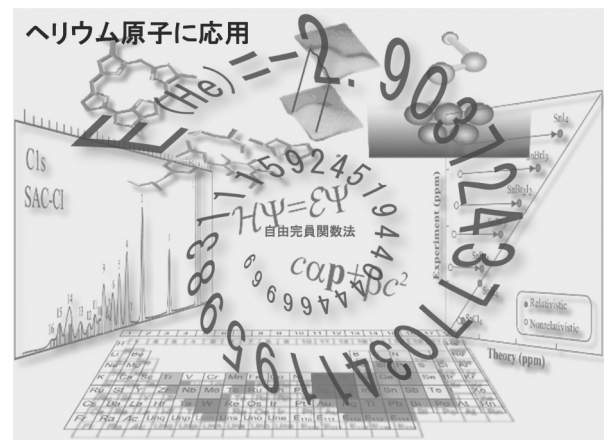


図 2 私達の理論を使えば、望むだけ正確な波動関数を計算できる。

FC 波動関数を変分法で求めた例を紹介しよう。

まず、ヘリウムの基底状態を私たちの研究所の中嶋が計算した例を示す<sup>10)</sup>。表 2 はある近似関数  $\psi_0$  から出発し、オーダーを上げていくに従って、FC 波動関数とエネルギーが次第に改良されていく様子を示している。化学精度はオーダー 1 で、分光学的精度はオーダー 2 で実現している。任意精度の対角化プログラムなどを使ってさらにオーダーを上げていくと、オーダー 27 では 41 桁正しいエネルギーが得られる。その数字は、別に Schwartz 博士が直観によって正しいと考えられた波動関数を変分法によって計算して得た 36 桁正しい結果と、その範囲で完全に一致している。この様に、変分法が可能な場合、理論どおり計算を続けていくだけで幾らでも正確な結果を得ることができる。図 2 はそれをイラスト的に示したもので、FC-変分法が正しい値を吐き出している様子を示している。これは、FC 法が原理的に正しい方法であり、近似的な関数から正確なシュレーディンガー方程式の解に至る道をしっかり繋いでいること、しかもその処理は理論ど

おりすれば automatic であることを示している。実際の物理学として、これほどの精度を必要とすることはないが、理論の数値的な実証と見て頂いたらよい。

励起状態も FC 法で計算できる。表 3 にその結果を示す。太字は理論的に正しい値を示す。FC 法の結果は実験値をほぼ 5 桁再現している。この桁数は表 1 の水素原子の時と似ている。では最後のカラムの実験値との差は何だろう。既存の量子化学計算では理論値が実験値と異なるとき、その原因は理論値が正しくないとしてスゴスゴ引き下がる場面が多かったが、現在の Exact 計算では事情は違う。我々の結果は小数点以下 14 桁正しく、非相対論極限の値である。だからこの実験値との差は我々の計算で考慮しなかった相対論効果によるものである。さらに、1s から ns への励起のような場合には自然（実験値）は連続的な変化を示すべきである。ところが表 3 の最後の列の値は必ずしも連続的に変化していない。別の言葉でいうと、連続的でない変化の桁から実験的なエラーが始まっていると考えてよい。この様に、Exact な計算を行うと、場合によっては実験値より正確であり、理論の立場からいろいろと新しいことを、自信をもって指摘できる場面が増えるであろう。

この変分法を使って FC 波動関数を計算する道が、あらゆる対象に容易に使えるのであれば、「シュレーディンガー精度のシミュレーションを目指して」という本稿の目的は、この時点で完成していたのである。しかし、理論の道は概して険しい。すべてを人間の側

で創り上げなくてはならないから、微分は常に可能であるから、FC 波動関数を (16) 式の形で得るところまでは困難はない。これも数学の先人たちの長い研究の賜物である。しかし、積分は常には可能ではない。少なくとも今の数学では、積分値の存在が分かっているののである。積分ができる関数は、解析関数の中のごく一部にすぎない。現状がそうである以上、別の道を探さなくてはならない。

## 6. 積分計算をすることなく正確な解を計算する方法の提案, LSE 法<sup>(1)</sup>

図 1 に示したように FC 法によってシュレーディンガー方程式の正確な解を張る完員関数が作られ、その線形結合 (16) 式の形で、正確な解が書けることが分かっている。この式の中の未知係数  $\{c_i\}$  を決める仕事だけが残っているのであるが、上の例では変分法でこれを計算した。変分法では (18) 式の完員関数の積分の計算が必要であるが、これは必ずしも可能ではない。現代の数学はかなり未完であり、微分は常に可能であるが積分はそうではない。ハミルトニアンは微分演算子とポテンシャルだけからなり、完員関数の作成までは数学的困難はないが、変分法の利用は「積分」において困難がある。この積分そのものを数学的な工夫によって計算する道もあるが、それをどのような関数でも使えるようにするには、将来の研究に待たなくてはならない。しかしここで、(16) 式で与えられる表現は、正確な波動関数の近似的な表現ではなく、正確な表現

表 3 ヘリウムの 1s 状態から ns 状態への励起エネルギー

状態	FC-変分法のエネルギー <sup>a</sup>	実験値	理論値と実験値の差
2	<b>0.757 625 970 148 997</b>	0.757 615 762 6	0.00001 020 75
3	<b>0.842 315 475 380 549</b>	0.842 306 138 8	0.00000 933 66
4	<b>0.869 996 740 248 283</b>	0.869 988 158 2	0.00000 858 21
5	<b>0.882 404 831 556 033</b>	0.882 396 351 2	0.00000 848 03
6	<b>0.889 017 646 545 153</b>	0.889 009 221 2	0.00000 842 53
7	<b>0.892 954 413 277 796</b>	0.892 946 017 0	0.00000 839 63
8	<b>0.895 486 211 526 316</b>	0.895 477 830 3	0.00000 838 12
9	<b>0.897 210 038 952 971</b>	0.897 201 55	0.00000 848 69
10	<b>0.898 436 428 853 742</b>	0.898 428 07	0.00000 835 69
11	<b>0.899 339 879 169 496</b>	0.899 331 46	0.00000 842 26
12	<b>0.900 024 574 123 712</b>	0.900 016 00	0.00000 857 38
13	<b>0.900 555 835 611 209</b>	0.900 547 72	0.00000 811 09
14	<b>0.900 976 305 419 445</b>	0.900 968 23	0.00000 807 66
15	<b>0.901 314 778 505 870</b>	0.901 306 67	0.00000 810 51
$\infty$	<b>0.903 578 706 856 692</b>	0.903 569 891	0.00000 881 58

<sup>a</sup>正しい値は太字で示した。

であることを思い起こそう。つまり、関数の数さえ十分にとれば、(16)式は exact なのである。このことを FC 波動関数の potential exactness という。したがって、その係数は変分法によらなくてもシュレーディンガー方程式と等価な「必要条件」さえあれば決められるはずである。その必要条件として局所的なシュレーディンガー方程式(local Schrödinger equation (LSE))

$$H\psi(r_\mu) = E\psi(r_\mu) \quad (19)$$

を使うのが LSE 法である。ここで、 $r_\mu$  は対象分子に属する  $N$  個の電子の座標である。今  $M$  個の未知変数があるとしよう。すると  $M$  個の点  $r_\mu$  を分子中にサンプリングし、これらの位置で(19)式が成立していることを要求すれば、 $M$  個の未知変数はすべて決まるはずである。本来(16)式の展開は無限度の要素を持っている場合がふつうであるから、これを有限の  $M$  個で書いているとき、その近似から来るブレはある。そのブレは、サンプリング点依存性として現れる。しかし、 $M$  を十分大きくとっておけば、そのブレも化学精度の範囲内に抑えられるであろう。

この LSE 法を使える形にしておこう。(16)式を(19)式に代入すると

$$\mathbf{Ac} = \mathbf{E}\mathbf{Bc}, (\mathbf{A}_{\mu i} = H\phi_i(r_\mu), \mathbf{B}_{\mu i} = \phi_i(r_\mu)) \quad (20)$$

を得る。ここで  $\mathbf{c}$  は  $c_i$  を要素とする縦ベクトルであり、 $E$  は系のエネルギーである。非対称行列  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  を正方にとれば丁度上に書いた感じであるが、実際には多少の工夫をしないとうまく行かない。今、 $\mathbf{B}$  の転置行列を左から掛けると次式を得る。

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{E}\mathbf{Sc}, (\mathbf{H}_{ij} = \sum_\mu \phi_i(r_\mu) \cdot H\phi_j(r_\mu), \mathbf{S}_{ij} = \sum_\mu \phi_i(r_\mu)\phi_j(r_\mu)) \quad (21)$$

この式は変分法の(17)式とよく似た形をしており、 $\mathbf{H}$ ,

$\mathbf{S}$  はハミルトニアン行列、重なり行列の意味を持ち、サンプル点を無限に多くとればそれらに収束する。上の二つの方法はそれぞれ AB 法、HS 法と呼ばれ、いずれも有用な方法であり、詳細については論文を参照していただきたい。

LSE 法を行う際のサンプリング法としてはよく使われるモンテカルロ法もあるが、この方法はランダム・サンプリングを基本にしているため、結果が不連続になる欠点がある。我々はこれを避け連続な結果を与える local transferrable sampling 法を提案している。

サンプリング法を使う時は積分の問題はないので、完備関数はどんな関数でもよい。この点は大変大きな利点であり、この方法をさらに有用にする。また、近年の計算機の流れは並列化によって効率の増大を計っているが、このサンプリング法の場合並列化は極めて容易であり、超並列計算機を用いれば、格段に大きな系や精度の高い計算が実行できると期待される。

## 7. FC-LSE 法による原子・分子の計算

読者のまずの関心事は、この LSE 法によって実際の程度正確な解が得られるだろうかという点にある。表 4 に比較的小さな原子・分子の計算結果を示した。これは HS 法によるもので  $10^7$  個のサンプリング点を用いている。知られている正確なシュレーディンガー解と 0.04 kcal/mol 以内の精度で一致しており、充分有用な精度を確保している。表 5 には大きな基底関数による Full CI の結果と比較した。

これだけ大きな基底関数でも Be の Full CI ではまだ 6.6 kcal/mol ものエラーがあるが、我々の結果は積分計算を全くしないにもかかわらず 0.034 kcal/mol に過

表 4 比較的小さな原子・分子の FC-LSE 法による計算結果

原子分子	電子数	n	完備関数の数	FC-LSE 法のエネルギー (a.u.)	正確なエネルギー (a.u.)	両者の差 <sup>a</sup> (kcal/mol)
He	2	6	100	-2.903 724 52	-2.903 724 37	-0.000094
Li <sup>+</sup>	2	6	100	-7.279 914 33	-7.279 913 41	-0.00058
H <sub>2</sub>	2	5	388	-1.174 474 77	-1.174 475 93	0.00075
HeH <sup>+</sup>	2	5	388	-2.978 718	-2.978 706	-0.0075
Li	3	6	1496	-7.478 043	-7.478 060	0.011
Be <sup>+</sup>	3	6	1496	-14.324 753	-14.324 763	0.006
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	6	2632	-4.994 646	-4.994 644	-0.0012
Be	4	4	1770	-14.667 300	-14.667 355	0.034
B <sup>+</sup>	4	4	1770	-24.348 847	-24.348 883	0.022
LiH	4	4	2645	-8.070 516	-8.070 553	0.023
B	5	4	15038	-24.653 872	-24.653 93	0.036

<sup>a</sup>  $\Delta E = E(\text{FC-LSE}) - E(\text{Exact})$

表5 Be と LiH の Full-CI<sup>a</sup> と FC-LSE 計算結果の比較

	Exact エネルギー (a.u.)	Full CI			FC-LSE				
		基底関数	配置の数	エネルギー (a.u.)	$\Delta E^b$	$n$	関数の数	エネルギー (a.u.)	$\Delta E^b$
Be	-14.667 355	9s9p5d3f2g	$3.1 \times 10^6$	-14.656 767	6.6 kcal/mol	4	1770	-14.667 300	0.034 kcal/mol
LiH	-8.070 553	11s8p6d1f /9s8p6d1f	$4.45 \times 10^7$	-8.069 336	0.76 kcal/mol	4	2645	-8.070 516	0.023 kcal/mol

<sup>a</sup>G. L. Bendazzoli, A. Monari, Chem. Phys. 306, 153 (2004). <sup>b</sup> $\Delta E = E - E(\text{Exact})$

表6 5-12 電子の原子に対する FC-LSE 計算

原子	電子数	関数の数	FC-LSE エネルギー (a.u.)	正確なエネルギー (a.u.) <sup>a</sup>	$\Delta E^{a,b}$ (kcal/mol)
<sup>2</sup> C <sup>+</sup> (s <sup>2</sup> p)	5	619	-37.431 433	-37.431 1	-0.2
<sup>4</sup> C <sup>+</sup> (sp <sup>2</sup> )	5	657	-37.234 858	(-37.235 2)	(0.2)
<sup>3</sup> C (s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> )	6	2380	-37.845 492	-37.845 0	-0.3
<sup>5</sup> C (sp <sup>3</sup> )	6	2280	-37.691 190	(-37.691 4)	(0.1)
<sup>4</sup> N	7	4332	-54.589 932	-54.589 2	0.4
<sup>3</sup> O	8	4885	-75.066 821	-75.067 3	0.3
<sup>2</sup> F	9	5508	-99.735 340	-99.733 8	-0.9
<sup>1</sup> Ne	10	1021	-128.935 032	-128.937 6	1.6
<sup>2</sup> Na	11	3816	-162.252 549	-162.2546	-1.3
<sup>1</sup> Mg	12	2080	-200.061 292	-200.053	-5

<sup>a</sup> $\Delta E = E(\text{FC-LSE}) - E(\text{Exact})$

<sup>b</sup>E. Buendía, F.J. Galvez, P. Maldonado, A. Sarsa, J. Chem. Phys. 131, 044115 (2009).

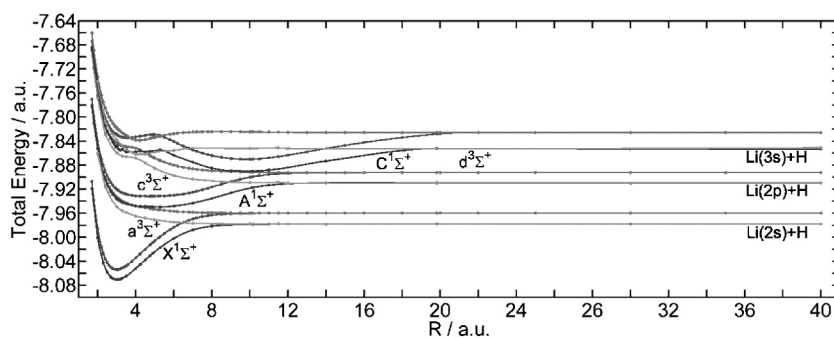


図3 LiH のポテンシャル曲線

ぎない。表6にはより大きな5-12電子系の結果を示した<sup>3)</sup>。最後の3つの結果を除いて化学精度の結果と言えよう。現在、もっと効率よく精度の良い結果を得る方法の探究を行っており、より優れた結果を得ているがそれについては別の機会に譲りたい。

図3にFC-LSE法で計算したLiH分子の基底状態と励起状態のポテンシャル曲線を示した<sup>12)</sup>。表7にはこのポテンシャル曲線からフィッティング法で計算した構造パラメータ・励起エネルギーなどを示した。緑色がFC-LSE法の結果、マゼンタ色がFull-CI法の結果である。カーブの形状は良く似ているが、FC-LSE法の結果はいつもFull-CI法の結果より低い。表7から平衡

表7 LiHのFC-LSEポテンシャル曲線から計算した構造・振動パラメータ値

基底状態	$r_e/\text{a.u.}$	$G_0/\text{cm}^{-1}$	$\Delta G_0'/\text{cm}^{-1}$	$\Delta G_1'/\text{cm}^{-1}$	$D_0/\text{eV}$	$T_0/\text{eV}$
FC-LSE	3.013	695.41	1356.87	1312.79	2.521	
実験値	3.015	697.94	1359.71	1314.89	2.515	
最低励起状態						
FC-LSE	5.130	136.05	298.42	301.57	1.075	3.296
実験値	4.906	131.30	280.84	312.97	1.076	3.272



核間距離  $r_e$ , ゼロ点振動エネルギー  $G_0$ , 振動エネルギースペクトル  $\Delta G_0$ ,  $\Delta G_1$ , 解離エネルギー  $D_e$ ,  $0-0$  励起エネルギー  $T_e$  など, いずれも FC-LSE 法の結果は実験値とよく一致している. その一致度は励起状態でより低い, その浅いブロードなポテンシャル・カーブを見ると, フィッティング法に問題があるかも知れない. non-Born-Oppenheimer 型の計算が必要と言えよう.

## 8. 将来

本稿ではシュレーディンガー方程式の正確な解法を基軸に, 予言的な量子科学の建設を目指したが, 本稿の方法は相対論的なディラック方程式, 時間依存のシュレーディンガー方程式にもほぼあてはまる. 我々はこれら量子的三大原理をその方程式の持つ精度で解き, それによって静的・動的な現象, 軽い元素から重い元素まですべての元素を含む原子・分子を対象にして, 予言的な量子科学を建設することを目的としている. シミュレーション科学の立場では, 単に一点計算的に解けた程度では使い物にならず, 広くポテンシャル場や反応場が正確に決まることが要求される. そのためには, ここで示した程度のレベルの理論では使い物にならないと言われる向きも多いと思う. しかし, シュレーディンガー方程式が解けないというドグマは, 80年にわたって理論家の世界をおおってきた. このドグマがくつがえされてまだそう経たない. 優秀な研究者がこの分野にもっと参入して道を開くようになれば, 加速度的な展開もあり得る. それを期待して, 筆をおきたい.

## 参考文献

- 1) 小特集:「はやぶさ」小惑星探査ミッションにおけるシミュレーション技術, シミュレーション, Vol.31 No.2, 日本シミュレーション学会, 2012年6月.
- 2) P. A. M. Dirac, Quantum mechanics of many-electron systems, *Proc. Royal Soc. London Ser. A*, 123, 714–733, 1929.
- 3) H. Nakatsuji, Discovery of a General Method of Solving the Schrödinger and Dirac Equations that Opens a Way to Accurately Predictive Quantum Chemistry, *Acc. Chem. Res.* 45 (9), 1480-1490, 2012.
- 4) H. Nakatsuji, Structure of the exact wave function, *J. Chem. Phys.* 113, 2949–2956, 2000.
- 5) H. Nakatsuji, Scaled Schrödinger equation and the exact wave function, *Phys. Rev. Lett.* 93, 030403-1-4, 2004; H. Nakatsuji, General method of solving the Schrödinger equation of atoms and molecules, *Phys. Rev. A*, 72, 062110-1-12, 2005.
- 6) H. Nakatsuji, M. Ehara, Structure of the exact wave function. V. Iterative configuration interaction method for molecular systems within finite basis, *J. Chem. Phys.* 117, 9–12, 2002.
- 7) H. Nakatsuji, Full configuration-interaction calculations with the simplest iterative complement method: Merit of the inverse Hamiltonian, *Phys. Rev. A*, 84, 062507-1-7, 2011.
- 8) H. Nakatsuji, M. Ehara, Iterative CI general singles and doubles (ICIGSD) method for calculating the exact wave functions of the ground and excited states of molecules, *J. Chem. Phys.* 122, 194108-1-7, 2005.
- 9) H. Nakatsuji, H. Nakashima, How does the free complement wave function become accurate and exact finally for the hydrogen atom starting from the Slater and Gaussian initial functions and for the helium atom on the cusp conditions? *Intern. J. Quantum Chem.* 109, 2248–2262, 2009.
- 10) H. Nakashima, H. Nakatsuji, Solving the Schrödinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method, *J. Chem. Phys.* 127, 224104-1-14, 2007.
- 11) H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules without analytical integration based on the free iterative-complement-interaction wave function, *Phys. Rev. Lett.* 99, 240402-1-4, 2007.
- 12) A. Bande, H. Nakashima, H. Nakatsuji, LiH potential energy curves for ground and excited states with the free complement local Schrodinger equation method, *Chem. Phys. Lett.* 496, 347–350, 2010.