

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：94309

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13632

研究課題名(和文)ディラック方程式の正確な解法とその高速化：重元素化学への展開

研究課題名(英文) Developments of the methods for accurately solving the Dirac equations of atoms and molecules including heavy elements

研究代表者

中嶋 浩之 (Nakashima, Hiroyuki)

特定非営利活動法人量子化学研究協会・研究所・部門長

研究者番号：80447911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：物質科学の相対論的基礎方程式はディラック方程式であり、これを正確に解く理論体系と、それを有用に展開する計算手法の確立が重要である。本研究では、シュレーディンガー方程式の正確な解法として提案された自由完員関数法に基づき、ディラック方程式を正確かつ数値的に安定に解く方法として、逆ハミルトニアン法、複素座標変換法を融合する計算手法を発展させた。また、多電子系のディラック方程式の計算への応用のため、まずは一般分子のシュレーディンガー方程式の正確な解の計算を進め、今後一般分子の相対論計算に応用するための計算方法とそのノウハウを蓄積した。

研究成果の概要(英文)：The Dirac equation is a relativistic quantum-mechanical fundamental equation. It is realistically important to establish a theory and computational scheme for solving this equation exactly. In the present study, we extended the free complement method, which was proposed for solving the nonrelativistic Schroedinger equation, to solving the relativistic Dirac equation. We also developed the theory combining the inverse Hamiltonian method and complex coordinate rotation method to obtain the solutions accurately and stably. For extending the present method to many electron systems, we first developed the computational algorithm of solving the nonrelativistic Schroedinger equations of many electron systems and constructed a computational framework for applying the free complement relativistic calculations to general molecules.

研究分野：量子化学

キーワード：ディラック方程式 シュレーディンガー方程式 自由完員関数法

## 1. 研究開始当初の背景

物質科学現象は、シュレーディンガー方程式をはじめとする量子力学原理に支配されており、これらの基礎方程式を正確に解くことができれば、あらゆる物質科学現象を正確に予言することができる。一方、近年、周期表のあらゆる元素の特性を生かした物質設計が様々な分野で盛んに研究されているが、系が重元素を含む場合、相対論効果を無視することができず、しばしば現象の本質となる。物質科学の相対論的基礎方程式はディラック方程式であり、これを正確に解く理論体系と、それを有用に展開することのできる計算手法の確立が重要である。

しかし、現代の相対論量子化学は、正確な解を求める理論体系、数値解法としての安定性、計算速度、のいずれにおいても決定打がなく不十分な段階である。従来の分子軌道法に基づく4成分計算理論は、ほとんどハートリー-フォック(ディラック-フォック)レベルであり、また、小成分を非顕化する2成分方程式理論でも、その変換に伴う近似レベルは必ず問題になる。2電子系以上のディラック方程式が正確に解かれたのは、私達のヘリウム原子での計算例[H. Nakatsuji and H. Nakashima, Phys. Rev. Lett. 95, 050407 (2005).]があるだけという現状にあった。

## 2. 研究の目的

ディラック方程式の解法には、相対論特有の幾つかの困難が存在し、それらを克服する確実な理論体系の構築が必要である。その困難とは、多成分波動関数の正確な成分間の関係が不明であること、陽電子解の存在による変分崩壊等の数値的不安定性、ローレンツ不変でないという方程式自身の不完全性、などが挙げられる。さらに、計算量もシュレーディンガー方程式に比べ多くなる。

そこで、本研究では、非相対論シュレーディンガー方程式の正確な解法(自由完員関数理論(Free Complement (FC) 理論)とその原子・分子への応用の中で培った経験[H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 93, 030403 (2004). H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res. 45, 1480 (2013). H. Nakatsuji and H. Nakashima, TSUBAME e-Science J. 11, 24 (2014). H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. 142, 084117 (2015).]を踏まえ、上記の相対論特有の問題を克服し、ディラック方程式を正確に解く計算手法を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

ディラック方程式に基づく相対論量子化学の確立のためには、「ディラック方程式の正確な解の保証」、「安定な数値計算: 変分崩壊の回避」、「多電子系を高速にとける計算法」が達成できる理論構造が必要である。本研究では、これらの要求に対し、「自由完員関数理論による正確な解への収束

の保証」、「FC バランスと逆ハミルトニアン・複素座標変換法による相対論特有の問題の解決と安定な解法」、「多電子系の波動関数の構築方法の開発」という方法を展開した。

## (1) ディラック方程式の解の保証

中辻によって提案された自由完員関数理論は、適当な初期関数 $\psi_0$ から、ハミルトニアンを露わに含む次式により、繰り返し(オーダー) $n$ の波動関数を生成する。

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

ここで、 $g$  は原子・分子ハミルトニアンに存在するクーロン発散項を抑える関数である。FC 波動関数は、右辺を独立関数(完員関数: $\phi_i^{(n)}$ )に展開し、そのそれぞれに独立な係数を付加する線型展開として定義される。

$$\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \quad (2)$$

未知変数:  $c_i^{(n)}$  は、通常の変分法か積分フリーなサンプリング法: Local Schrödinger Equation (LSE) 法 [H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. 99, 240402.]で決定する。自由完員関数理論の特徴として、**系を定義するハミルトニアン自身によって、その正確な波動関数を構成する完員関数を自動的に生成する**ということがある。そのため、ハミルトニアンが定義できるあらゆる系に展開することが可能であり、非相対論シュレーディンガー方程式だけでなく、相対論ディラック方程式にもそのまま適用することができる。

## (2) FC バランスと逆ハミルトニアン・複素座標変換法による相対論特有の問題の解決と安定な解法

ディラック方程式は、大成分・小成分(Large and Small Components)から成る多成分の方程式であり、正確な波動関数の成文同士は、ある関係式(バランス)で結びつけられる。近似解である以上、その正確な関係を最初から導出することはできないが、それが正確なものから大きくかけ離れている場合、電子解に陽電子解が混ざり、解が不安定になる。従来の解法では、近似的なKinetic バランス等の条件が課せられていたが、FC法では、これらの付加的な条件を課す必要はなく、FC法によりオーダーごとにハミルトニアンが自動的に各成分同士の関係を満足させる。我々は、これをFC バランスと呼び、収束の際には正確な関係を満足する。

さらに、数値的な変分崩壊を解決するために、通常ハミルトニアンによる永年方程式を解くのではなく、逆ハミルトニアンに対する永年方程式を解く方法を導入した。この方法で、逆ハミルトニアンのエネルギー期待値は、次式のように与えられる。

$$E^{-1} = \frac{\langle \psi | H_w^{-1} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \varphi | H_w | \varphi \rangle}{\langle \varphi | H_w^2 | \varphi \rangle} \leq E_0^{-1} \quad (3)$$

ここで、 $H_w$  は、陽電子解を負の領域に移すエネルギーシフトされたハミルトニアンである。また、 $|\psi\rangle = H_w |\varphi\rangle$  である。その結果、求めたい電子解が最大の固有値として現れ、Ritz 変分原理を満足することができる。この方法は、1 電子系に対して Hill らにより導入された方法だが [N. Hill and C. Krauthausser, Phys. Rev. Lett. 72, 2151 (1994).]、我々はこれを 2 電子系以上の系にも適用した [H. Nakatsuji and H. Nakashima, Phys. Rev. Lett. 95, 050407 (2005).]。本研究では、さらに、共鳴状態を求める方法として開発されてきた複素座標変換法と融合することで、Brown-Ravenhall-Disease [G. E. Brown and D. G. Ravenhall, Proc. R. Soc. 208, 552 (1951).] と呼ばれる連続状態解の問題にも対処する方法も提案した。その逆ハミルトニアンの複素数エネルギーは、

$$E(\theta)^{-1} = \frac{\langle \psi | H_w(\theta)^{-1} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (4)$$

$$= \frac{\langle \varphi | H_w(\theta) \varphi \rangle^*}{\langle H_w(\theta) \varphi | H_w(\theta) \varphi \rangle}$$

として与えられる。その結果、逆ハミルトニアンの性質を残したまま、Brown-Ravenhall-Disease に由来する共鳴状態としての崩壊幅も見積もることができる。

### (3) 多電子系の波動関数の構築方法の開発

多電子系におけるディラック方程式の計算の大きな問題点の 1 つは、1 電子あたり 4 成分波動関数であるため N 電子では  $4^N$  成分の波動関数となり、とても計算が困難となってしまうことにある。本研究では、この問題を解決するために、(1) 逆ハミルトニアンの元で Small 成分を Order 法で生成する方法と、(2) 各 cf のスピノールをテンソル積により表記する方法、を提案した。しかし、現在、これらの方法は研究途上であり、本研究終了後も継続して研究を進めている。

また、多電子系ではパウリ原理に由来する波動関数の反対称化にも多くの計算量が必要である。我々は、非相対論シュレーディンガー方程式の計算において、行列式ベースの新たな反対称化手法である Nk 理論を提案し [H. Nakashima and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 139, 044112 (2013)]、露わな相関項を含む複雑な波動関数の反対称化計算の高速化に成功した。また、最近、パウリ・ドグマを理論から根本的に解消する新しい反対称化理論: Inter Exchange (iExg) 理論が、中辻によって提案された [H. Nakatsuji and H. Nakashima, submitted]。反対称化計算は、相対論においても本質は非相対論シュレーディンガー方程式の場合と同じであるため、本研究では、まずは非相対論の一般分子の計算手法のアルゴリズムの確立に尽力した。こ

の方法を相対論計算にも具体的に展開するアルゴリズム・計算プログラムを現在も継続して開発中である。

## 4. 研究成果

上記の方法論を検証するため、He 原子等電子系:  $\text{Th}^{88+}$  (核電荷:  $Z=90$ ) のディラック方程式の計算に適用した。励起状態も精密に求めるため、自由完員関数理論の初期関数として以下の関数を用いた。

$$\begin{aligned} \psi_0 = & \psi_0(\alpha_1 = Z, \alpha_2 = Z) \\ & + \psi_0(\alpha_1 = Z, \alpha_2 = Z/2) \\ & + \psi_0(\alpha_1 = Z, \alpha_2 = Z/4) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\psi_0(\alpha_1, \alpha_2) = \begin{pmatrix} C_0^{II} (1 - P_{12}) \{ r_1^{Z-1} r_2^{Z-1} \exp(-\alpha_1 r_1) \exp(-\alpha_2 r_2) \} \\ C_0^{IS} \begin{pmatrix} r_1^{Z-1} r_2^{Z-1} \exp(-\alpha_1 r_1) \exp(-\alpha_2 r_2) \\ -r_1^{Z-1} r_2^{Z-1} \exp(-\alpha_1 r_1) \exp(-\alpha_2 r_2) \end{pmatrix} \\ C_0^{SS} (1 - P_{12}) \{ r_1^{Z-1} r_2^{Z-1} \exp(-\alpha_1 r_1) \exp(-\alpha_2 r_2) \} \end{pmatrix}$$

ここで、角度部分は省略して表記している。表 1 に、基底状態の FC 法の収束過程を示す。

**表 1.** 自由完員関数理論による  $\text{Th}^{88+}$  (基底状態) のエネルギーの収束過程 (エネルギーシフト:  $w=c^2$ )

Order	$M_n (M_{II}, M_{IS}, M_{SS})$	Ground state (a.u.)	
		II-Energy	IR-Energy
0	9 (3,3,3)	-9166.324 089	-9166.711 143
1	48 (16,16,16)	-9166.638 844	-9166.915 805
2	166 (52,57,57)	-9166.739 680	-9166.931 909
3	492 (127,157,208)	-9166.813 109	-9166.930 517
4	1118 (306,343,469)	-9166.847 063	-9166.929 692
5	2400 (666,684,1050)	-9166.867 827	-9166.926 745
	Ref. [1]	-9166.927 2	-9166.927 2
	Ref. [2]	-9166.927 5	-9166.927 5
	Nonrel.	-8043.907 569	-8043.907 569

Ref. [1]: A. Kolakowska, J. D. Talman, and K. Aashamar, Phys. Rev. A 53, 168 (1996).  
Ref. [2] G. Pestka, M. Bylicki, and J. Karwowski, J. Phys. B 39, 2979 (2006).

表 1 で、II-Energy は、逆ハミルトニアン法によって求めた固有値そのもの、IR-Energy は、逆ハミルトニアン法で求めた波動関数におけるエネルギー期待値を示している。II-Energy は、Ritz 型変分原理を満たし、そのエネルギーは Exact の上限となる。一方、IR-Energy は必ずしも Ritz 型変分原理を満たさないが、正確なエネルギー値への収束は速い。

表 2, 表 3 に、それぞれ第一励起, 第二励起状態の解の収束過程を示す。励起状態は、電子が原子核の近傍から離れて存在するため、基底状態と比べ相対論効果が小さく表れている。また、基底状態と比べ正確な解への収束も速い。He 原子等電子系ですら、ディラック方程式の解としての正確な計算の報告はなく、本研究ではじめて励起状態の精密な計算にも応用することができた。

**表 2.**  $\text{Th}^{88+}$  (第一励起状態)のエネルギーの収束過程(エネルギーシフト:  $w=c^2$ )

Order	$M_n (M_p, M_s, M_{ss})$	Ground state (a.u.)	
		II-Energy	IR-Energy
0	9 (3,3,3)	63301.526 94	-11675.144 95
1	48 (16,16,16)	<b>-5781.987 974</b>	<b>-5782.639 497</b>
2	166 (52,57,57)	<b>-5782.695 768</b>	<b>-5782.735 897</b>
3	492 (127,157,208)	<b>-5782.712 902</b>	<b>-5782.736 629</b>
4	1118 (306,343,469)	<b>-5782.719 534</b>	<b>-5782.736 327</b>
5	2400 (666,684,1050)	<b>-5782.723 687</b>	<b>-5782.736 100</b>
Nonrel.		-5041.750 209	-5041.750 209

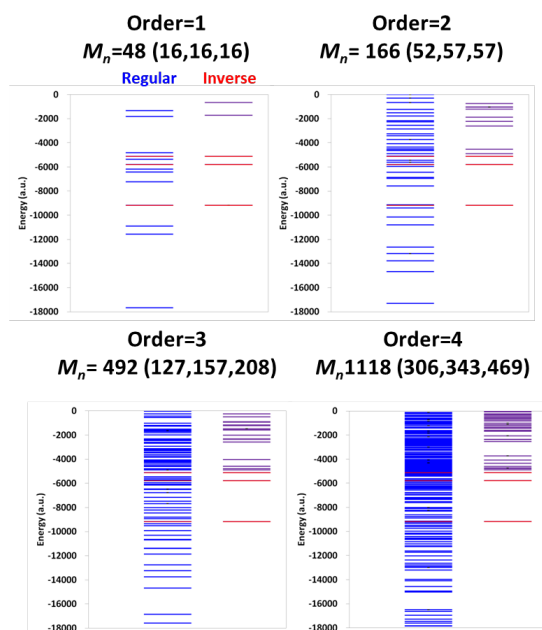
**表 3.**  $\text{Th}^{88+}$  (第二励起状態)のエネルギーの収束過程(エネルギーシフト:  $w=c^2$ )

Order	$M_n (M_p, M_s, M_{ss})$	Ground state (a.u.)	
		II-Energy	IR-Energy
0	9 (3,3,3)	155396.849 8	-14018.554 782
1	48 (16,16,16)	<b>-5112.712 170</b>	<b>-5115.253 268</b>
2	166 (52,57,57)	<b>-5118.209 231</b>	<b>-5118.220 704</b>
3	492 (127,157,208)	<b>-5118.217 194</b>	<b>-5118.223 700</b>
4	1118 (306,343,469)	<b>-5118.219 041</b>	<b>-5118.223 613</b>
5	2400 (666,684,1050)	<b>-5118.220 165</b>	<b>-5118.223 470</b>
Nonrel.		-5041.750 209	-5041.750 209

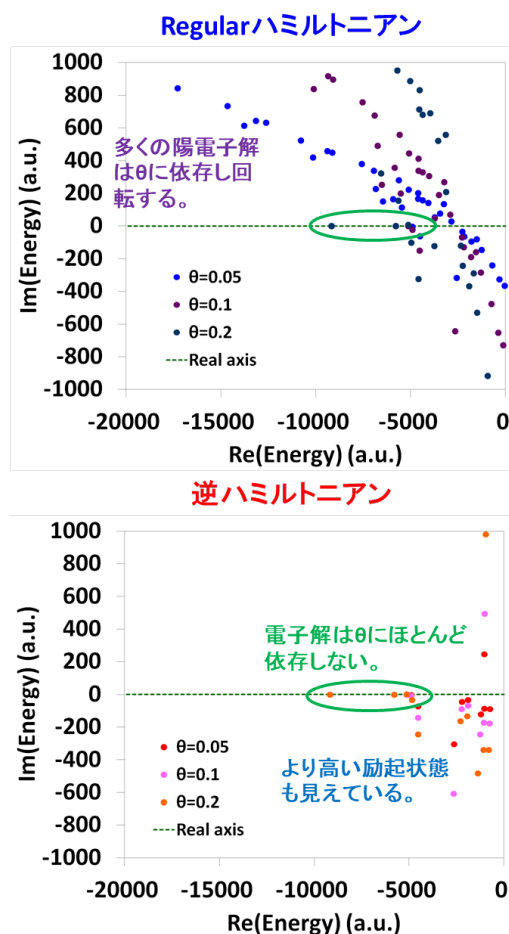
図 1 に、FC 法のオーダー: Order=1,2,3,4 において、従来の Regular ハミルトニアンで対角化した場合と逆ハミルトニアンを用いて対角化した場合の固有値分布を示した。Regular ハミルトニアンを用いると、求めたい電子状態解付近に非物理的な陽電子解や連続状態解が現れ、特にオーダーが高い計算ほどその数は増える。そのままの固有値分布では、どの解が正しい解かを判別することが困難である。一方、逆ハミルトニアンの固有値分布は、電子状態解近傍に非物理的な解は現れず、Ritz 変分原理を正しく満足している。オーダーを上げて完備関数の次元が大きくなっても、非物理的な解は一切現れていない。このように、逆ハミルトニアン法を用いることで、ディラック方程式を安定に正しく解くことができることを実証した。

図 2 に、逆ハミルトニアンと複素座標変換法を融合し、複素逆ハミルトニアンを対角化したときの固有値分布を複素平面状にプロットした。上図は Regular ハミルトニアンを用いたときの分布、下図は逆ハミルトニアンを用いたときの分布を示している。Regular ハミルトニアンの場合、図 1 で電子状態解近傍に見られていた非物理的な解は複素平面上に  $\theta$  に依存して回転する。そのため、Regular ハミルトニアンでも電子状態解をある程度識別することができる。しかし、非物理的な解との相互作用により、ディラック方程式の解として安定に波動関数が求められない。一方、逆ハミルトニアン法では、安定に正しい波動関数が求められ、陽電子解が現

れないため、電子解の真の共鳴状態(例えば 2 電子励起)なども見つけることができる。



**図 1.** 従来の Regular ハミルトニアンと逆ハミルトニアン法での固有値分布(FC 法のオーダー: Order=1,2,3,4)



**図 2.** 逆ハミルトニアン・複素座標変換法における固有値分布 (Order=2,  $M_n=166$  (52, 57, 57))

このように、自由完員関数理論に基づき正確な解に収束する完員関数を構築し、逆ハミルトニアン法と複素スケールリング法を利用することで、安定に正確な解が求められる理論体系を確立することができた。しかし、逆ハミルトニアン法を利用するためには、ハミルトニアンの2乗積分が必要であり、一般原子・分子ではその積分は困難である。一方、積分フリーなサンプリング法であるLSE法を利用すれば、この積分を計算する必要はなく、問題はない。本研究では、多電子系(一般分子)の相対論ディラック方程式の計算の前に、FC-LSE法による一般分子の非相対論シュレーディンガー方程式の計算アルゴリズムを研究し、安定に正確な解を得る方法論を開発した。このアルゴリズムや計算ノウハウは、相対論ディラック方程式の計算にも同様に用いることができる。本研究の期間内では、一般分子のディラック方程式の具体的な計算結果を得るところまで到達することができなかったが、そのディラック方程式を正確に解く方法論を固めることができた。今後も研究を継続し、本研究で構築した方法論を元に、具体的な一般分子へ応用していきたい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計7件)

中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博, “有機・無機化合物のシュレーディンガー解の計算: 大きな分子の計算に向けて. I”, 第18回理論化学討論会, 2015年5月20日-5月22日, 大阪大学(大阪).

中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博, “FC-LSE法による分子のシュレーディンガー解の計算: 局所性に基づく理論展開”, 第9回分子科学討論会, 2015年9月16日-9月19日, 東京工業大学(東京).  
H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equation and constructing accurate database from interstellar molecules to general organic and inorganic molecules”, 6<sup>th</sup>-Japan-Czech-Slovakia International Symposium on Theoretical Chemistry (6th JCS) (招待講演) (国際学会), 2015年10月11日-10月15日, Smolenice Castle (near Bratislava), Slovakia.

H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equations of interstellar molecules”, Kobe workshop for material design on strongly correlated electrons in molecules and materials (招待講演) (国際学会), 2016年2月17日-2月18

日, RIKEN(AICS), Kobe, Japan.

H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger equations of interstellar molecules”, Computational Chemistry (CC) Symposium in 12th International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE2016) (招待講演) (国際学会), 2016年3月17日-3月20日, Athens, Greece.

H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the BO and Non-BO Schrödinger equations of small molecules by the free complement method”, Quantum Systems in Chemistry, Physics, and Biology (QSCP-XXI) (招待講演) (国際学会), 2016年7月2日-7月9日, University of British Columbia, Vancouver, Canada.

H. Nakashima and H. Nakatsuji, “Solving the Non-BO Schrödinger equations and analytical potential curves of small molecules with the free complement method”, International WS on Quantum Chemistry/Quantum Chemical Calculations on Quantum Computers (招待講演) (国際学会), 2017年3月29日-3月30日, Osaka City University, Osaka, Japan.

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ: <http://qcri.or.jp/>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

中嶋 浩之 (NAKASHIMA, Hiroyuki)  
特定非営利活動法人量子化学研究協会・  
研究所・部門長  
研究者番号: 80447911

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし