

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：94309

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17864

研究課題名(和文)シュレーディンガー方程式の解法：積分法とサンプリング法の融合による高精度化

研究課題名(英文) Solving the Schroedinger Equation: Accurate solutions by the integration method and the sampling method.

研究代表者

黒川 悠索 (Kurokawa, Yusaku)

特定非営利活動法人量子化学研究協会・研究所・研究員

研究者番号：30590731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：化学現象はシュレーディンガー方程式の解によって記述されるため、これを正確に解くことは量子化学における最重要テーマの一つである。これまで、この方程式を正確に解く方法としてFree Complement (自由完員関数)法が提案されていたが、本研究では、FC-変分(積分)法とFC-LSE(サンプリング)法の改良を行った。その結果、FC-変分(積分)法を用いることで2原子分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブを高精度に得た。又、FC-サンプリング法を用いることで、3電子系のHarmonium原子のエネルギーを正確に求めることができた。

研究成果の概要(英文)：Solving the Schroedinger Equation is one of the main theme in quantum chemistry because chemical phenomena is described by the equation. The Free Complement method has been proposed to solve it exactly. In this study, we developed the FC-variational(integral) method and FC-LSE(sampling) method. By applying the FC-variational(integral) method, we have obtained accurate potential curves of diatomic molecules in the ground and excited states. By using the FC-LSE(sampling) method, we have obtained very accurate solution (to the 5th digit in energy) of the three-electron Harmonium atom.

研究分野：量子化学

キーワード：シュレーディンガー方程式 自由完員関数法 サンプリング法 Harmonium

### 1. 研究開始当初の背景

原子・分子の状態や運動はシュレーディンガー方程式 ( $H\psi = E\psi$ ) によって記述され、従って、シュレーディンガー方程式の解 (= エネルギー  $E$  と波動関数  $\psi$ ) を正確に求めることができたなら、化学現象の解明や理論的予測が可能となる。

#### (1) Free Complement (FC) 法について

2004 年に中辻によって提案された Free Complement (FC) 法は、シュレーディンガー方程式の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論であり、分子軌道法の中で最高精度にあたる完全 CI 解の限界を悠に超える理論である。FC 理論において波動関数  $\psi$  は完員関数  $\{\phi\}$  の線形結合で表現され ( $\psi = \sum_{i=1}^M c_i \phi_i$ )、その線形結合係数  $\{c\}$  を適切に求めればシュレーディンガー解が得られる、という理論である。この線形結合係数  $\{c\}$  の決定方法として現在 2 つの方法が提案されており、以下に述べる (2) FC-変分(積分)法と (3) FC-LSE(サンプリング)法である。

#### (2) FC-変分(積分)法について

本方法では、変分原理に基づいて波動関数を決定する。すなわち、永年方程式を対角化により解が得られる。このとき、完員関数に関する積分計算が必要となるが、この積分値が精密に求められる場合、得られる波動関数も超精密となる。水素分子に適用したところ基底状態、励起状態とも他の手法よりも精密に ( $\mu\text{hartree}$  以上の精度) 求まる。基底状態におけるヘリウム原子に適用すると、40桁以上の超高精度で系のエネルギーと波動関数を求めることに成功している。しかし、積分計算は、あらゆる分子でいつでも可能ではなく、積分可能な対象に適用が絞られる。

#### (3) FC-LSE(サンプリング)法について

一般に完員関数には電子間距離  $r_{ij}$  を露わに含んだ積分困難な関数が含まれるため、FC-VP 法を適用できる系は小さな系に限られてきた。そこで考案されたのが、FC-Local Schrödinger Equation (LSE) 法である。FC-LSE 法はサンプリング法であり、積分計算が不要なためあらゆる完員関数に対しても適用でき、これまで有機・無機分子などに適用されてきた。この FC-LSE 法では、サンプリング法に基づく不確実性が残り、計算が安定でない場合がある。

### 2. 研究の目的

本研究課題において、FC-変分(積分)法と FC-LSE(サンプリング)法の改良を試み、高精度で実用的な方法の確立を目的とする。

### 3. 研究の方法

シュレーディンガー方程式を正確に解く方法である Free Complement (自由完員関数) 法を用いて、まずは、FC-変分(積分)法の改良を行った。先に述べた通り、FC法をそのまま用いると積分困難な項が現れる。そこで、本研究ではそれら積分困難な項は用いずに、

積分可能な項だけを用いて変分計算を行った。

次に、Harmonium 原子の電子状態について詳細に検討した。Harmonium 原子はいくつかの電子と核から成っており構成粒子は普通の原子と同様であるが、電子 核間は調和ポテンシャルが働く系である。そのハミルトニアンは次のように書ける。

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{\omega^2}{2} \sum_{i=1}^N r_i^2 + \sum_{j>i=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

まず 2 電子系については FC-積分法を用いて基底・励起状態を正確に求めた。3 電子系についてはサンプリング法を用いて基底状態を求めた。3 電子系 Harmonium 原子については、Cioslowski らにより積分法により精密に求められている。本研究では力の定数を変えて、サンプリング法を用いて精密にシュレーディンガー解を求めた。

### 4. 研究成果

Fig. 1 に示したのは本方法を  $\text{Li}_2$  に適用して得られたポテンシャルカーブである。初期関数は、

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \hat{A}(1s_A)^2(1s_B)^2(2s_A 2s_B)^2, \\ \phi_2 &= \hat{A}(1s_A)^2(1s_B)^2(2px_A 2px_B)^2, \\ \phi_3 &= \hat{A}(1s_A)^2(1s_B)^2(2s_A 2px_B)^2, \\ \phi_4 &= \hat{A}(1s_A)^2(1s_B)^2(2px_A 2s_B)^2 \end{aligned}$$

とこれらの項に対するイオン項を含めたものとした。これにより、基底・励起状態とも正しい原子状態に解離している。本方法はこれ以外の 2 原子分のポテンシャルカーブにも適用可能であり  $\text{N}_2$  や  $\text{Mo}_2$  分子などにも適用できた。

2 電子系 Harmonium 原子については、シュレーディンガー方程式の厳密解を解析的に求める方法が M. Taut らによって提案されているが、基底状態と全ての励起状態を網羅している保証がなかった。そこで FC-積分法を適用し全ての解を求めた。

FC 法における初期関数は、

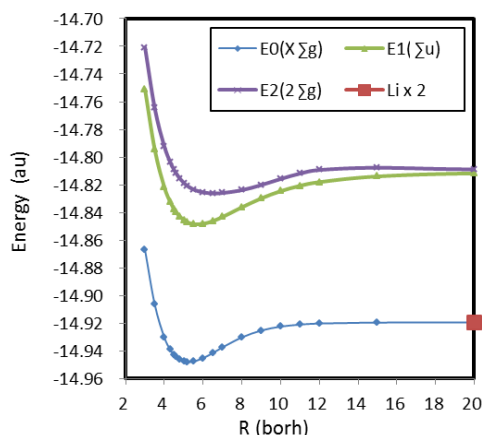


Fig. 1. FC-変分法による  $\text{Li}_2$  の基底・励起状態のポテンシャルカーブ

Table 1. The FC-LSE energies of the three-electron harmonium.

order	M	$\omega=10$	$\omega=1$	$\omega=0.1$
1	12	61.136246	7.343333	1.075884
2	43	61.137331	7.339742	1.060923
3	119	61.138191	7.339733	1.059636
4	276	61.138425	7.339735	1.059462
5	568	61.138512	7.339734	1.059449
E (Ref)		61.138526	7.339741	1.059449

Ref: J. Cioslowski, K. Strasburger, and E. Matito, JCP, **136**, 194112 (2012)

$\phi_0 = A[\exp(-\omega r_1^2/2)\exp(-\omega r_2^2/2)(\alpha\beta - \beta\alpha)]$ とした。この $\phi_0$ は、クーロン項がないharmonium (独立粒子モデル)における厳密解である。FC法をこの $\phi_0$ にapplyした。g関数は $g = r_{12}$ である。するとFC-積分法を用いることで、基底状態と励起状態をエネルギーの低い方から網羅的に求めることができた。

次に2電子系のharmonium( $\omega=1/2$ )についてFC-LSE法を用いてシュレーディンガー方程式の解を求めた。すると、order=1においてわずか2点のサンプリング点を用いるだけで基底状態の厳密解が得られた。このサンプリング点の座標は任意である。

次に3電子系のharmoniumについてFC-LSE法を適用した。力の定数は $\omega=10, 1, 0.1$ とし、初期関数は上と同様 $\phi_0 = A[\exp(-\omega r_1^2/2)\exp(-\omega r_2^2/2)z_3\exp(-\omega r_3^2/2)]$ とした。 $z_3$ はスピン関数である。FC-LSE法によって得られた結果をTable 1に示した。 $g = r_{12} + r_{13} + r_{23}$ である。order=5で得られたエネルギーは、どの $r_{ij}$ についてもCioslowskiらの変分法による値と5桁以上一致した。また、 $\omega=10$ と $\omega=1$ では小数点以下5桁目でCioslowskiらの値よりも低くなっている。得られた波動関数は、初期関数 $\phi_0$ の係数が最も大きく、次いで $r_{13}\phi_0, r_{23}\phi_0, r_{12}\phi_0$ の順になり、2電子系のharmoniumと同様に $r_{ij}$ 項が重要であることが明らかとなった。この波動関数形はCioslowskiらを用いておらず本研究で得られたものである。これらの結果は9月末までに出版予定である。

## 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 2件)

[1] Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji, “「京」による有機・無機化合物のシュレーディンガー解の計算”, HPCI Research Report 2 巻, 39-45 (2017) (査読あり)  
<http://www.hpci-office.jp/annex/resrep/?p=896>

[2] Yusaku I. Kurokawa and Hiroshi Nakatsuji, “Solving the Schrodinger

Equation of Harmonium Systems with the Free - Complement Local - Schrödinger - Equation method”, Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on Computational and Mathematical Methods in Science and Engineering, Vol V, 1427-1432 (2017) (査読あり)  
[http://cmmse.usal.es/cmmse2016/sites/default/files/volumes/Proceedings\\_CMMSE\\_2016\\_final.pdf](http://cmmse.usal.es/cmmse2016/sites/default/files/volumes/Proceedings_CMMSE_2016_final.pdf)

[学会発表](計 9件)

[1] Yusaku I. Kurokawa, and Hiroshi Nakatsuji, “Solving the Schrodinger Equations: Development of the Free Complement Variational Theory and Applications to Diatomic Molecules”, WS on Quantum Chemistry/Quantum Chemical Calculations on Quantum Computers, June 29<sup>th</sup> - 30<sup>th</sup> (2018), 大阪市立大学, (大阪)

[2] 黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博, “原子・分子のシュレーディンガー解に基づく量子化学の建設: FC理論とその応用 II”, 第11回分子科学討論会, 2017年9月15日-18日, 東北大学(仙台)

[3] 中辻 博, 中嶋 浩之, 黒川 悠索, “原子・分子のシュレーディンガー解に基づく量子化学の建設: 自由完員関数理論とその応用”, 第11回分子科学討論会, 2017年9月15日-18日, 東北大学(仙台)

[4] Yusaku I. Kurokawa, and Hiroshi Nakatsuji, “Solving the Schrodinger Equation of Harmonium Atoms with the Free-Complement Local-Schrodinger-Equation method”, 第5回AWEST2017, June 18<sup>th</sup> - 21<sup>st</sup> (2017), 淡路夢舞台国際会議場, (兵庫)

[5] 黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博, “FC-LSE法による原子・分子のシュレーディンガー解の計算 II.”, 第20回理論化学討論会, 2017年5月16日-18日, 京都大学(京都)

[6] 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博, “FC-LSE法による原子・分子のシュレーディンガー解の計算 I.”, 第20回理論化学討論会, 2017年5月16日-18日, 京都大学(京都)

[7] 黒川 悠索, 中辻 博, “可積分関数によるFC-VB-V法”, 第10回分子科学討論会, 2016年9月13日, 神戸ファッションマート(神戸)

[8] Yusaku I. Kurokawa and Hiroshi Nakatsuji, “Solving the Schrodinger

Equation of Harmonium Systems with the Free - Complement Local - Schrödinger - Equation method”, International Conference on Computational and Mathematical Methods in Science and Engineering, July 4<sup>th</sup> - 8<sup>th</sup> (2016), Costa Ballena, Cadiz, (Spain)

[9] 黒川 悠索, 中辻 博, “Free Complement 法による多電子 Harmonium system の研究”, 第19回理論化学討論会, 2016年5月23日-26日, 早稲田大学(東京)

〔図書〕(計0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.qcri.or.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

黒川 悠索 (KUROKAWA Yusaku)

特定非営利活動法人量子化学研究協会・研究所・研究員

研究者番号：30590731

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 研究協力者

なし