

量子力学原理と化学概念を融合する正確な予言的量子化学の構築

(量子化学研究協会研究所) ○中辻 博

Accurately predictive quantum chemistry that combines quantum principles and chemical formulas

(QCRI) Hiroshi Nakatsuji

正確な予言的量子化学に求められること。

- ①**定量的予言能**：化学を支配している量子力学原理であるシュレーディンガー方程式やディラック方程式を正確に解く一般的な理論に基づいて、極めて高い定量的予言能を有すること。
- ②**化学理論**：化学者が理論計算によって研究の指針を得ることができること：定量性と化学概念の両方において、「何故か？」がわかること。
- ③**汎用性**：理論体系が、小さな分子は勿論、普通の系、巨大系に至るまで共通に応用でき、同時に order N 的な理論構造を自然に内包し、系のサイズに応じた簡素化をみずから行うこと。
- ④**non-BO**: Born-Oppenheimer 近似下の量子化学だけでなく、non-BO の量子化学も構築できること。non-BO 法は将来有用な化学理論の基礎になると思われる。
- ⑤**簡易理論の存在**：それほどの精度を要しない場合、exact theory とほぼ同じ理論体系を持つ簡易理論でも計算でき、それなりの予言精度があること。両方法の連携が容易であること。

演者は 2004 年にシュレーディンガー方程式・ディラック方程式の正確な一般解法として自由完員関数法を世界で初めて定式化し[1]、正確な予言的量子化学理論の構築への道を拓き[2]、世界的にも高く評価された。この理論に基づき私達が最近開発している方法は、上の①-⑤を原理的にすべて満たす事が示され、その開発の道筋も明らかになった。ここにその大要を述べたい。

自由完員関数法(Free ICI (independent complement interaction) or Free Complement (FC) method) [1,2]はとても使いやすい正確な理論であり、user がある関数を選ぶと(初期関数と呼ぶ)、その関数の数学的構造を持つ exact 波動関数を自動的に構築してくれる。完員関数の構築に要する時間は短く、最も速い収束性で exact な解を与える。この理論は、BO、non-BO いずれのシュレーディンガー方程式にも[3]、相対論のディラック方程式にも[4] 使え、時間依存系についても開発中である。この理論はあらゆる初期関数に応用でき、様々な method development にも有用である。完員関数が積分できる関数のみである時は、普通の変分法によって自動的に極めて高精度な解を与える。このことは小さな系で既の実証済みである[2,3,5]。一般の多電子分子では積分できない完員関数も含まれ、LSE (local Schrödinger equation)法によりサンプリング法を使って解く[6,7]。

多電子系の exact 理論ではシュレーディンガー解に課せられる反対称化則も重荷であると一瞬思われるかもしれない。しかしこれについても、原子・分子系における電子の局所性を考慮すると、一般に信じられている「反対称化則」そのものが行き過ぎたルールであることが明らかになる。即ち、分子中の離れた原子に属する電子間では反対称化は本来不必要であることが *inter* Exchange (*i*Exg) theory によって証明され、反対称化則そのものが緩和される[8]。実際の計算では determinant 由来の高速理論 Nk 理論[9]との optimal use が有用である。

この様な理論展開の基に化学を眺めると、化学史の中にしっかりと根ざし化学の発展を支えてきた最高の化学理論である分子構造式や化学反応式など chemical formula に今更ながらの重要性が見出される。chemical formula は電子の局所性と電子構造の transferability に基づいており、化学の電子構造のスパースネスも表現している。これらは、シュレーディンガー方程式を解く上で大きな簡単化をもたらす事柄であり、この事を念頭に入れて化学の量子理論を作っていく。シュレ

ーディンガー方程式が化学の基礎理論である以上、分子系に対するその解の構造は、chemical formula に対応する数学的構造を持っている筈であると推測される。現在広く使われている MO 法の理論構造は chemical formula に見られる電子構造と矛盾する部分も散見される。

そこで、先に述べた初期関数に、電子の局所性を前提とした Valence Bond(VB)理論による波動関数を用いたときと、電子の非局所性(delocalize)を強調する MO 理論の波動関数を用いた時を比べてみた。その結果明らかに VB 関数の構造の方が MO 関数の構造よりも exact 波動関数として適していることが示された[10]。即ち、chemical formula のような構造が exact 波動関数の構造に近いと想像される。この事は、電子の反対称化も iExg theory により示されたきめ細かなものであり、遠い電子間では交換も無視できる事も化学的直観と符合する。化学理論としての正確な予言的量子化学の構築において想定すべき正確な分子波動関数の構造の基礎は、量子力学原理と化学概念の融合、あるいは量子化学的な数学理論と化学的直観の融合にあると考えられる。

そこでまずすべきことは、完員関数理論の初期関数として VB 型波動関数を採用する FC-VB 理論の作成である。初期関数では、化学結合に共有結合型+イオン型 (right-left 相関)、内殻に in-out 相関などを考慮し、chemical formula や化学的直観を盛り込む。この初期関数に FC 理論を応用して exact 波動関数を構築する。その例として既に小さな有機化合物の計算を公表した[11]。FC-VB 法の簡易理論として、積分できる完員関数のみを使う変分理論を構築することができ、FC-VB-V (variational) あるいは Contemporary VB (CVB) 法と名付けた[12]。この方法は exact な理論構造のうちの可積分関数のみを使うので、素性もあきらかであり、理論的にも実際的にも有用な理論が導ける可能性が高い。

この理論をより大きな分子に応用するとどうなるであろうか？少し大きな分子になると、反対称化を無視できる電子対の数は急増する。この様な電子対については交換相互作用はなく Coulomb 相互作用と van der Waals 相互作用のみで、古典的表現で足りる。これは計算上も大きな単純化である。例えばヘリウムのみから成るフラーレンを想定する。この分子は 120 電子からなり exact theory で解くことは不可能であるが、iExg theory を応用すると、殆んど電子交換は不要になるので容易に計算できて、その結合熱や安定構造が得られる[7]。さらに大きな巨大分子になると、より遠く離れた電子対が急増し、Coulomb 相互作用が化学精度内で点電荷相互作用に書き換えられる。電子の空間的広がりが遠距離のため点に見えるのである。その結果、相互作用は gross charge 間の相互作用で書かれ、大きな単純化・高速化が得られる。この様な表現は既存の多くの巨大系理論や MM 法に見られるが、同様の単純化が exact 理論である FC theory の中でも可能である。このように、exact な理論である FC-VB theory は、iExg theory の助けを得て、theory が系のサイズと共にその理論構造そのものを変質し、大きな分子系、巨大系では自然にその対象に応じた簡素化を表現する理論に滑らかに変質し、単純化と計算の加速を具現する。この様な連続的な変化は既存の多くの量子化学理論には見られない特徴であり、本理論が化学をありのままに映した理論になっていることを示しているのかもしれない。また、我々の理論は超並列計算機にも高度に対応する柔軟な理論構造を持っている。

本研究の計算成果は、自然科学研究機構・計算科学研究センター、東工大 Tsubame Grand Challenge、「京」の利用により得られたものであり、深く感謝いたします。

References: [1] Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. 93, 030403 (2004). [2] Nakatsuji, Acc. Chem. Res. 45, 1480 (2012). [3] 中嶋、中辻、本討論会 2G08 とその reference. [4] Nakatsuji, Nakashima, Phys. Rev. Lett. 95, 050407 (2005). [5] Kurokawa, Nakashima, Nakatsuji, Phys. Rev. A, 72, 062502 (2005).; Nakashima, Nakatsuji, J. Chem. Phys. 127, 224104 (2007); Phys. Rev. Lett. 101, 240406 (2008). [6] Nakatsuji, Nakashima, Kurokawa, Ishikawa, Phys. Rev. Lett. 99, 240402 (2007). [7] Nakatsuji, Nakashima, J. Chem. Phys. 142, 084117 (2015). [8] Nakatsuji, Nakashima, J. Chem. Phys. 142, 194101 (2015). [9] Nakashima, Nakatsuji, J. Chem. Phys. 139, 044112 (2013). [10] 中辻、中嶋、黒川、未発表データ. [11] Nakatsuji, Nakashima, TSUBAME e-Science J. 11, 8, 24 (2014). [12] 黒川、中辻、本討論会 1G18.