

正確な予言的量子化学の展開：巨大分子系をも包含して

○中辻 博¹¹量子化学研究協会研究所、h.nakatsuji@qcri.or.jp

シュレーディンガー方程式の正確な解に基づく予言的量子化学の建設が急がれる。私達の自由完員関数理論 (Free Complement (FC) theory) がシュレーディンガー方程式の正確な解法として極めて優れた理論であることは、色々な問題への応用からすでに明らかである。この基礎理論を、普通の分子から巨大系をも含めた広い対象に対して、統一的に展開することが出来たら、化学理論として一応の完成といえることができるであろう。

化学理論として化学全体に最大の貢献をしているのは、化学構造式、化学反応式に代表される chemical formula である。合成化学者はこれによってあたかも原子や分子を見て来たかのように思い描き、反応を設計し、そして見事に目的に繋げるのである。構造化学者はこれによって分子の静的・動的構造や、その物性を想像する。この様に、chemical formula は分子の topological な情報だけでなく、経験化学と組み合わせて、半定量的予言学の道具として機能してきた。量子化学が果してそれだけの貢献をしてきたかどうか、考えなければならぬ。

chemical formula の本質は Dalton 以来の原子説に由来する locality 局所性とその transferability である。分子軌道(MO)法は delocalize を強調してきたが、これは Fock 方程式の意味から分かる通り、元々、イオン化電子の分布を指したものである。これに対して量子化学と共に生まれた原子価結合(VB)法は原子説に忠実な出発をしたが、当時の VB 理論が、急速に発達した digital computer の単純なアルゴリズムに適応できなかったために、今ではすっかり歴史に埋もれてしまい、H₂分子の Heitler-London しか知らない人も増えている。

FC theory は flexible な理論であり、初期関数に MO 理論、VB 理論のいずれを持ってきても、exact な波動関数を与える。この 2 つの場合いずれが収束が速いか試したところ、VB 初期関数の時の方がはるかに速いことが分った。その原因は FC-VP theory が、local な構造、即ち chemical formula に代表される化学本来の構造を共有していることにある。

FC-VP theory の構造とアルゴリズムを説明するためにはでは、対象を、原子から普通サイズの分子、大きな分子、巨大系に分けて考えると易しい。

iExg theory は FC-VP theory の波動関数の local structure に適した反対称化理論であり、これにより従来の determinant base な反対称化理論よりもはるかに柔軟に、化学に則して、反対称化を行うことができ、結果的により efficient かつ高速の code を書くことができる。iExg theory では電子 pair i, j の反交換の重要性は、square overlap $T_{ij} = \langle \chi_i^2 | \chi_j^2 \rangle$ によって見ることができ、 $T_{ij} \geq \lambda$ なる pair 間の反交換のみを考慮すればよい。Hydrocarbon では λ として $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 程度で、C-C 結合にして 4 bonds 以内は反対称化をしなくては行けない。ただ、1s は exponent が大きいから、exchange 相互作用はとても小さい。比較的小さな分子では、内殻や少し離れた原子間で exchange は限定的になり、加速につながる。

少し大きな分子になると、 $T_{ij} \ll \lambda$ を満たす電子対の数は急増する。化学は原子が bond よって隔てられた sparse 構造を持っていることから直ちに理解されよう。 $T_{ij} \leq \lambda$ を満たす電子対については、交換相互作用はなく、Coulomb 相互作用、van der Waals 相互作用はある。それらを FC theory によって正確に計算してやれば exact な解が得られる。

巨大分子では、より遠く離れた電子対 i, j 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、計算を超単純化する。 i, j 各電子の空間的広がり、遠距離のため点に見えるのである。この事は、exact 波動関数である FC theory の中でも可能である。

このように、exact な理論である FC-VP 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、巨大系では自然に巨大系の理論に滑らかに変化し、大きな単純化と計算の加速を実現する。この変化は化学者の直観の助けを得て chemical formula には既に内在していると見れるが、既存の多くの量子化学理論には見られない特徴である。更に本発表では、FC-VP- iExg theory の解の持つ化学的直観性についても触れたい。