2O04

Schrödinger 方程式の新しい解法

○松木 伯元
富山化学工業株式会社（〒160-0023 東京都新宿区西新宿 3-2-5）

【緒言】

本講演では SCF 法とは異なる多電子系の Schroödinger 方程式の解法を提案する[1]。いま系のハミルトニアンを H、試験関数を Ψ とする。エネルギー関数 $\langle\Psi\mid H\mid\Psi\rangle/\langle\Psi\mid\Psi\rangle$ に対して、次の定理と区間縮小法を組み合わせることで最小エネルギー、最適な原子座標、試験関数のパラメータを推定することができる。

定理　$\omega(p_1,\ldots,p_n)$ は次の条件を満たす $P\subseteq R^n$ 上で定義された実関数とする。

①S_1 を $\omega(p_1,\ldots,p_n)$ が連続であるが微分不可能な点の集合、S_2 を $\omega(p_1,\ldots,p_n)$ が発散する点の集合としたとき、$\omega(p_1,\ldots,p_n)$ は $P\setminus(S_1\cup S_2)$ で実解析的である。

②任意の $s=(s_1,\ldots,s_n)\in S_1$ と十分小さな ε に対して、

$$|s-t|<\delta<\varepsilon\text{、}|\omega(s)-\omega(t)|<\varepsilon\text{、}[t_1,t_1+\varepsilon]\times\cdots\times[t_n,t_n+\varepsilon]\subset P\setminus(S_1\cup S_2)$$

を満たす $t=(t_1,\ldots,t_n)\in P\setminus(S_1\cup S_2)$ が存在する。

このとき $\omega(p_1,\ldots,p_n)-E=0$ が P に解をもつためには

$$\int_P\frac{dp_1\cdots dp_n}{|\omega(p_1,\ldots,p_n)-E|^r}=\infty \qquad (1)$$

が必要十分である。ただし r は n よりも大きな偶数とする。

【手順】

以下に具体的な計算手順を示す。ここで原子の座標と試験関数のパラメータをあわせて $p_1,\ldots,p_n$ と表記し、その存在範囲を $P=[a_1,b_1]\times\cdots\times[a_n,b_n]$、エネルギー最小値の存在範囲を $[e,e']$、$\omega(p_1,\ldots,p_n)=\langle\Psi\mid H\mid\Psi\rangle/\langle\Psi\mid\Psi\rangle$ とする。

(i) $[e,e']$ を小区間に分割し、各区間の最小値 $e_1,e_2,\ldots$ を E に代入して式(1)をモンテカルロ積分で計算する。そしてある判定基準よりも大きな計算値となる $e_i,e_j,\ldots$ の中で最小のもの（これをあらてめて E と表そう）を採用する。必要であれば E を含む小区間に対して、この操作を繰り返す。なお、判定基準は経験的に定めるか、計算結果を見ながら定める。

(ii) $[a_1,b_1]$ を小区間に分割し、各区間と $[a_2,b_2]\times\cdots\times[a_n,b_n]$ の直積に対して式(1)をモンテカルロ積分で計算する。そして最大値を与える小区間を採用する。必要があればこの操作を繰

り返す。そしてその小区間の中点をパラメータ（これをq_1と表そう）として採用する。
(iii) $\omega(q_1, p_2, \ldots, p_n)$として、(ii)と同様にパラメータ$q_2$を求める。以下同様。

なお、原子の座標を予め与えて試験関数のパラメータを求めることも、試験関数のパラメータを求めずに最小エネルギーを与える原子の座標のみ求めることも可能である。

【検証】

この手法は手順(i)の判定基準を数学的に決定できないところ、特異点をもった被積分関数をモンテカルロ積分するところに難点がある。そこで単純な分子で様々なEで式(1)の計算を行い、エネルギー最小値を識別可能か検討した。その結果は本講演で報告する。

【参考文献】

[1] N. Matsuki, *Appl. Math. Sci. (Ruse)*, 7, 4461 (2013).
[2] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover, 1996.