



Title	書評 中井浩巳著『手で解く 量子化学 基礎量子化学・Hartree-Fock編』
Author(s)	小林, 正人
Citation	理論化学会誌「フロンティア」, 5(2)
Issue Date	2023-04-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/90163
Type	article
File Information	手で解く量子化学_書評_v2.pdf



[Instructions for use](#)

書評『手で解く 量子化学 I 基礎量子化学・Hartree-Fock 編』

小林正人 (北海道大学大学院理学研究院/WPI-ICReDD)

著者 中井浩巳 (早稲田大学)

出版社 丸善出版 2022年7月30日初版 224頁 4180円 (税込)

ISBN 978-4-621-30733-5

大学院生向けの量子化学の日本語テキストには、藤永茂先生の『分子軌道法』[1]、米沢貞次郎先生らの『量子化学入門』[2]、Szabo & Ostlund の『新しい量子化学』[3]など、長年にわたって親しまれた名著が並ぶ。中井浩巳先生が昨年掲題の第 1 巻を上梓されたシリーズ『手で解く量子化学』は、それらに並ぶ量子化学者必携の書となることは間違いなからう。理論化学会初代会長の中井先生が著したテキストなので、本会の多くの会員は既にお手に取っているものと思うが、まだ手元にない方、未読の方には是非とも読んでいただきたいと思ひ、書評という形で筆を執ることとした。

『手で解く』という頭語で始まる書籍は珍しいようで、amazon でも本書以外はかからない。優しい響きから『早わかり』のようなものを想像すると¹、おそらく面食らってしまうだろう。この言葉は「コンピュータではなく、手で解く」という意味である。Gaussian のような量子化学計算プログラムが実際にどのような式をどのように計算しているのか、元まで辿って紐解くことで量子化学やその理論の本質を理解できるようになる、という趣旨の書籍である。序文に記載されている「どのような手順で数値計算が行われているかを理解することこそが、理論の深い理解につながる」、という著者の言葉からも、このような意図を推し量ることができる。

同じような趣旨で、プログラムが掲載された量子化学のテキストはこれまでもある。例えば、Szabo & Ostlund [3]には HeH^+ の最小基底 SCF 計算のプログラムがあるし、日野理博士の『実践 量子化学計算プログラミング』[4]では、一冊かけて H_2 の Hartree-Fock 法の SCF 計算とプロパティ計算のプログラムが完成する仕掛けになっている²。特に日野博士の本は、量子化学計算の理論を構築し、プログラムを作成するデベロッパーを目指す学生諸氏には是非一読していただきたいものである。しかし、理論化学や量子化学の研究室に籍を置

¹ 字面だけではわからないが、中井先生の関西弁のイントネーションで『手で解く』と聞くと重みが増し、おそらくこのような想像はしないだろう。

² どちらも Fortran を使用しているところが、さすが量子化学、というところである。ほかにも、Excel の VBA で積分計算も含めて SCF を完結させてしまおう、という野心的な書物[9]もあるが、残念ながらソースはプロテクトされていて見られないようである。

いていても、基幹的な量子化学計算そのもののコード開発をする学生は一握りである³。データ科学や機械学習が全盛の現代においては特に、量子化学計算の部分はブラックボックスで使用できれば良い、と考える向きもあるようである。しかし、中身を知らずに使うのは気持ち悪い、という研究者は多いであろう。また、理論化学や量子化学の研究室の指導教官であれば、卒業生にはソフトウェアの中で何が行われているのか、ある程度の構造を知ってから巣立ってもらいたい、と思うのではなからうか。このような方々の目的を鑑みると、プログラムが読めなくてもできる『手で解く』は理解を深める最高の方法である⁴。

ここまで書くと、かなり分厚い本を想像されるかもしれない。しかし、本稿の冒頭にあるように本書は 224 ページ、しかも 127 ページからは演習問題の解答である。このページ数で以下の 5 章が非常にコンサイスにまとめられている。

1. 基礎量子化学
2. 基底関数と分子積分
3. Hartree-Fock 法の一般論
4. 閉殻系の Hartree-Fock 法
5. 開殻系の Hartree-Fock 法

第 1 章の内容は、学部の「量子化学」の電子状態の部分 (Hückel 法まで) をごく簡潔にまとめたものである⁵。第 3~5 章が Hartree-Fock 法の内容で、本文の量だけを見れば、昔本誌に寄稿した拙稿[5]と同じくらい簡潔と言えるかもしれない。しかし、この量の中に必要十分で中井先生の教育経験を凝縮した含蓄に富む内容が詰められている。逆に言えば、研究室に入りたての学部 4 年生が自分の力だけで読み通すのは難しい、と言えるかもしれない。Szabo & Ostlund の上巻などで基礎ができている修士・博士課程の学生をチューターにして輪読会などをやるのがちょうどいい⁶。また、「基底関数と分子積分」を扱う 2 章の存在が大きな特徴と言える。和書では藤永茂先生の本[1]以来の試みではないかと思うし、Gauss-Rys 求積法まで示して解説する邦文テキストは初なのではないかと思うが、これが Hartree-Fock 法を学ぶ 3 章よりも前にあるのが面白い⁷。これのおかげで、実際に 4 章と 5 章で自然に Hartree-Fock 計算を『手で解く』ことができるのである。ただし、高度な数学的技術

³ コード開発の担い手不足は深刻な問題であり、ハード・ソフト面で別途考えなくてはならないが、本稿の趣旨からは外れるのでこれ以上は語らない。

⁴ もちろん、『手で解く』プロセスがコードで書かれているのがプログラムであるから、デベロッパーにも非常に役に立つ。実際、私が指導する 4 年生もこの本を見ながら量子化学計算コードと格闘していた。

⁵ 学部の「量子化学」全体ではないので、振動・回転スペクトルなどの記載はない。

⁶ チューターの学生にとっても多くの発見があるだろう。

⁷ 藤永本では Hartree-Fock を解説した後で「軌道関数の実際的計算法」の一つとして Hartree-Fock-Roothaan 法の後述に述べられている。

が必要になることから、学部4年生などには2章を先に読むことはお勧めしない。序文にも「第2章を読み飛ばしても第3章以降の学習を進められるように構成されている」と書かれている通り、後で読み返して理解すれば十分である⁸。また「開殻系の Hartree-Fock 法」では、Szabo & Ostlund では解説されていない ROHF を扱っているのも藤永先生の本[1]を彷彿とさせる。もう一つの、そして最大の特徴が、豊富な演習問題と詳細な解答である。後半に演習問題の解答がある、と書いたが、実は本文の中に特に重要で大きな問題には「手で解く課題」との銘が打っており、その解答は各章の終わりに丁寧にまとめてある。「手で解く課題」は、電子積分の具体的な計算と、繰り返し計算の必要な SCF 計算（収束するまでの解答付き）であり、やること自体は決まっているのだが、実際にこれが手で解ける、とやってみると感動するものである。これに関しては、もちろん中井先生の言うように「大学院生が取り組むレポート」として課しても良いと思うが、読み物として読むだけでも十分に理解が深まるものと思う。

第2巻では電子相関と DFT が、第3巻では励起状態等の応答計算などが記されると聞いている。これらの内容については、そもそも working equation までまとめた本は洋書でも少ない[6-8]⁹ので、本当に貴重なシリーズになるであろう。第1巻を既に読んだ量子化学プロパーの研究者であれば分かると思うが、もし第2,3巻の各章の構成が公開されれば、おそらく「手で解く課題」の問題文までは想像できる¹⁰。これを手で解けるのに必要十分な内容は何か、この点がまとまっている、というのがこのシリーズの肝になるのではないだろうか。そのあたりを考え、一研究者としてどのように構成するか想像しながら、続刊で答え合わせをしたい。

[1] 藤永茂、分子軌道法、岩波書店 (1980)

[2] 米澤貞次郎・永田親義・加藤博史・今村詮・諸熊奎治、三訂 量子化学入門 (上・下)、化学同人 (1983).

[3] A. Szabo and N.S. Ostlund, “Modern Quantum Chemistry” (Dover, 1996); 大野公男・阪井健男・望月祐志(訳)、新しい量子化学 (上・下)、東京大学出版会 (1987)

[4] 日野理、実践 量子化学計算プログラミング、アドバンスソフト出版事業部 (2010).

[5] 小林正人、理論化学会誌「フロンティア」1 (2), 29-44 (2019).

[6] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, “Molecular Electronic-Structure Theory” (Wiley,

⁸ 積分を実際に計算したくない人用に、STO-NG ($N=1\sim6$)を用いて計算された分子積分の値が親切にも付録に与えられている。

⁹ これらの洋書は詳細に記述されている良書であるが、コンパクトではない。量子化学計算に関わる多くの方にとって必要十分、というコンサイスな内容の本を勝手ながら期待している。

¹⁰ つまり、「手で解く課題」自身は奇抜な課題ではない。

2002). DFT の記述はなく、励起状態も EOM-CC 以外はほとんど扱われていないが、本書を外すわけにはいかない。

[7] F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry" 3rd ed. (Wiley, 2017); 後藤仁志・立川仁典・長嶋雲平 (監訳)、計算化学第 3 版、森北出版 (2023).

[8] L. Piel, "Ideas of Quantum Chemistry" 3rd ed., Vol. 2 (Elsevier, 2020).

[9] 河波保雄、はじめての量子化学計算《基礎と可視化》、工学社 (2011).