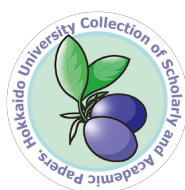




HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	宇宙の物質科学に対する シュレーディンガー・レベルの量子化学計算
Author(s)	中嶋, 浩之
Citation	低温科学, 78, 199-209
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.199
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77783
Type	departmental bulletin paper
File Information	23_p199-209.LT78.pdf



宇宙の物質科学に対する シュレーディンガー・レベルの量子化学計算

中嶋 浩之^{1)*}

2019 年 10 月 30 日受付, 2019 年 11 月 1 日受理

宇宙における分子進化の解明と予測には、観測・実験と共に、量子力学原理に基づく信頼のおける精密な理論研究が不可欠である。原子・分子の量子力学的基礎方程式は、シュレーディンガー方程式、相対論ディラック方程式であり、これらを正確に解くことができれば、様々な現象を正確に予言することができる。本稿では、2004 年中辻によって提案されたシュレーディンガー方程式の正確な一般解法を応用し、基礎的な原子・分子の量子状態の精密計算について述べる。また、水素関連化合物で特に重要となる原子核の運動や核スピンを量子的に扱う計算、宇宙超強磁場下の原子・分子の計算、相対論ディラック方程式の正確な計算理論等について紹介する。

Schrödinger-level quantum chemistry for atoms and molecules in space

Hiroyuki Nakashima¹

For the elucidation of molecular evolution in space, a reliable theoretical study based on quantum mechanical principles will be indispensable to future observational and experimental studies. The basic quantum mechanical equations for atoms and molecules are the Schrödinger and relativistic Dirac equations. If these equations can be solved exactly, various chemical phenomena can be predicted. In 2004, Nakatsuji discovered a general theory for solving the Schrödinger equation for atoms and molecules (Nakatsuji, H., 2004). The present manuscript demonstrates applications of this theory to accurately solve the quantum states of basic atoms and molecules important in space. We also introduce quantum mechanical calculations including nuclear motion and nuclear spin effects and the calculations of atoms and molecules in extremely strong magnetic fields. We also present applications for solving the Dirac equation.

キーワード：シュレーディンガー方程式、ディラック方程式、量子化学、原子・分子科学、星間分子

Schrödinger equation, Dirac equation, Quantum chemistry, Atomic and molecular science, Interstellar molecules

1. はじめに

宇宙では様々な星間分子が観測され、それらが宇宙空間でどのような分子進化を経るのか、また、如何に生命の起源に繋がるのか、など、活発に研究が進められている。宇宙の物質科学分野は、望遠鏡観測技術や模擬実験・始原的物質の分析・始原的天体からのサンプルリター

ン等の進展により、目覚ましく発展している。

一方、宇宙極限環境下の物質や短寿命の不安定物質など、実験困難または不可能な物質科学現象の解明のためには、理論研究が必須であり、その中でもミクロスケールで物質状態を解明する第一原理量子化学研究の重要性が指摘されている。例えば、星間分子反応の基礎となる H_3^+ 、 H_5^+ 等 (Oka, 1992, Momose et al., 2006) の水素ク

*連絡先

中嶋 浩之

量子化学研究協会・研究所

〒606-8305 京都市左京区吉田河原町 14 京都技術科学
センター 16

e-mail : h.nakashima@qcri.or.jp

1) 量子化学研究協会・研究所

Quantum Chemistry Research Institute, Kyoto, Japan

ラスターの化学反応や、微粒子や氷上での表面化学反応は、トンネル効果など通常の化学反応より量子的メカニズムで進行することが示唆される (Hama, Watanabe, 2013). また、分光測定と同定には、電子だけではなく原子核の運動の量子効果を含む振電状態・回転励起状態を精密に求める必要がある場合がある。また、地球上では再現不可能な宇宙レベルの超強磁場下の物質量子状態の解明や、重元素を含む物質の相対論を本質とする現象解明も重要である。また、Diffuse Interstellar Band 等の未同定スペクトルの解明には、大きな星間分子群の電子励起状態の計算が必要である。

しかし、現代の量子化学理論の多くは、不安定物質の電子状態や特殊な環境下での理論計算が困難であったり、理論計算自体の精度が不十分であったりする場合が多く、精密さが求められる当該分野に応用できる確信を持てなかった。

本稿では、筆者らの研究所で開発中であるシュレーディンガー方程式の正確な解法に基づく新しい量子化学理論とその宇宙物質科学の諸問題への展開について解説し、今後の応用可能性について述べる。

2. シュレーディンガー方程式、相対論ディラック方程式

原子・分子の力学は、量子力学基礎方程式であるシュレーディンガー方程式 (Schrödinger, 1926) や相対論ディラック方程式 (Dirac, 1929),

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

によって支配され、これらを正確に解くことができれば、物質科学のあらゆる現象を正確に予測することができる。ここで、 H は系のハミルトニアン、 E , ψ は各量子状態のエネルギーと波動関数である。シュレーディンガー方程式の H は、

$$H = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2} \nabla_A^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

として書かれる (原子単位系)。ここで、 i, j は電子、 A, B は原子核を表す。第 1 項、第 2 項は、それぞれ電子と原子核の運動エネルギー項、残りの 3 項はクーロンポテンシャル項である。ディラック方程式では、 H は 4^N 成分 (N は電子数) となり、対応する波動関数も 4^N 次元のスピンールとなる。ディラック方程式は、量子電磁力学効果を含まず相対論として完全ではないが、原子・分子の定量的記述には十分である。

原子・分子のこれらの方程式を正確に解くことは、量子化学の中心的課題だが、80 年以上に亘りその解法は見つけられなかった。しかし、2004 年、中辻によって原子・分子のシュレーディンガー方程式の一般的解法：自由完員関数理論 (Free Complement (FC) 理論) が提案され (Nakatsuji, 2004)、シュレーディンガー・レベルの予言的量子化学の確立と展開に道が拓かれた。この理論は、翌年相対論ディラック方程式の一般解法にも拡張された (Nakatsuji, Nakashima, 2005)。

3. Free Complement 理論：シュレーディンガー方程式、相対論ディラック方程式の正確な解法

FC 理論では、適当な初期関数 ϕ_0 から、系のハミルトニアンによって、繰り返し (order) n の波動関数 ϕ_n を順次生成する。

$$\phi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)] \phi_n \quad (3)$$

ここで、 C_n , E_n は order = n における変分係数とエネルギーである。 g は原子・分子ハミルトニアンに存在するクーロン発散項を抑える関数であり、この存在によって、(3) 式の ϕ_n は、シュレーディンガー方程式またはディラック方程式の正確な解 (exact 解) に収束することが保証される (Nakatsuji, 2004)。

収束を速めるため、(3) 式の右辺を、構成する独立関数 $\{\phi_l\}$ (非発散項) で置き換えてその各項に独立な変分係数 c_l を持たせることで FC 波動関数 ((4) 式) が得られる。

$$\psi = \sum_{l=1}^M c_l \phi_l \quad (4)$$

ここで、 M は展開した独立関数の数で次元と呼ぶ。 ϕ_l は、exact 解に収束する展開基底関数であり、完員関数 (Complement Function (cf)) と呼ぶ。未知の変分変数 c_l は、重なり行列とハミルトニアン行列の積分 ($\langle \phi_l | \phi \rangle$, $\langle \phi_l | H | \phi_j \rangle$) を計算する変分法、または、積分フリーなサンプリング法：Local Schrödinger Equation (LSE) 法 (Nakatsuji, Nakashima, et al., 2007) によって決定する。

FC 理論は、系のハミルトニアンを用いて波動関数を構築するため、通常の原子核と電子の運動を分離する Born-Oppenheimer (BO) 近似下の電子のシュレーディンガー方程式だけでなく、その高い励起状態の計算、原子核の運動も量子化する non-Born-Oppenheimer (non-BO) 計算、強磁場下の原子・分子系の計算、相対論ディラック方程式の計算にも柔軟に応用可能である。そのため、通常の化学を逸脱した宇宙の物質科学で必要な物理効果を exact レベルで精密に求めることができる。

4. 原子の量子状態の精密計算

FC 理論の有効性を確かめるため、まず、最も単純な He 原子の基底状態のシュレーディンガー方程式の解を求める計算を行った (Nakashima et al., 2007, 2008). 表 1 に示すように、FC 理論の order (n) を進めると、エネルギーは正確な解に収束していくことが分かる. $n=1$ で既に化学精度 (シュレーディンガー方程式の絶対エネルギーとして正確な解からの差が 1 kcal/mol 以下), $n=2$ では分光精度 (1 cm^{-1} 以下) を満たした. さらに n を上げると, $n=27$ で 40 桁以上正確なエネルギーを得ることができた. 実際は、相対論効果等の物理効果が現れるため、“40 桁”に物理的意味はないが、シュレーディンガー方程式の正確な解を得る目的として達成され、FC 理論の order を進めればいくらかでも正確な解を求めることが数値計算上でも示された (図 1).

次に、Li, Be 原子に応用し、様々な電子励起状態 (Atomic Energy Levels) の計算を行った (Nakatsuji, Nakashima, 2019). 表 2 に、Li 原子 ^2S 状態の励起エネルギーを示す. 全ての状態で正確な参照値から $0.1\sim 0.2\text{ cm}^{-1}$ 程度の差で精密に解が求められ、分光精度を達成している. 図 2 は、Li 原子 (^2S , ^2P , ^2D , ^2F), Be 原子 (^1S) の様々な励起状態の励起エネルギーについて、FC 理論の計算値と実験値を比較したプロットである. あらゆる状態が 45 度線上に完全に乗っており、両者は十分な精度で一致していることを示している.

5. 宇宙星間分子の精密計算

我々は、積分フリーの FC-LSE 法を、星間分子を含む様々な原子・分子に応用してきた. 中でも、第一周期原

子 (Li~Ne) と簡単な分子 (LiH, BH, CH, CH₃, OH, H₂O, C₂, C₂H₂, H₂CO) の計算では、シュレーディンガー方程式の絶対解として 1 kcal/mol 以下の化学精度の結果を安定に求めることができた. 従来の量子化学計算手



図 1: FC 理論による正確な計算の模式図

表 2: Li 原子 ^2S 状態の励起エネルギー

State	励起エネルギー (cm^{-1})		$\Delta EX = EX_{\text{FC}} - EX_{\text{exact}} (\text{cm}^{-1})$
	FC 理論 (EX_{FC})	正確な参照値 (EX_{exact}) ^a	
2s→3s	27206.57	27206.49	0.08
2s→4s	35012.76	35012.67	0.09
2s→5s	38300.34	38300.24	0.10
2s→6s	39988.56	39988.46	0.10
2s→7s	40969.02	40968.90	0.11
2s→8s	41588.48	41588.36	0.12
2s→9s	42004.71	42004.53	0.18

^a Drake, 2012, Sims, Hagstrom, 2009, and Moore, 1971 and NIST Atomic Spectra Database.

表 1: He 原子 (基底状態) の計算

n	M	Energy (a.u.)
0	2	-2.865 370 819 026 71
1	10	-2.903 536 812 281 53
2	34	-2.903 724 007 321 45
3	77	-2.903 724 375 094 16
4	146	-2.903 724 377 022 34
...	...	...
18	7202	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 346 36
19	8381	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 433 80
20	9682	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 444 83
...	...	...
27	22709	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 446 696 905 37
Ref. ^a	10259	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 440 049 5

^aSchwartz, 2006.

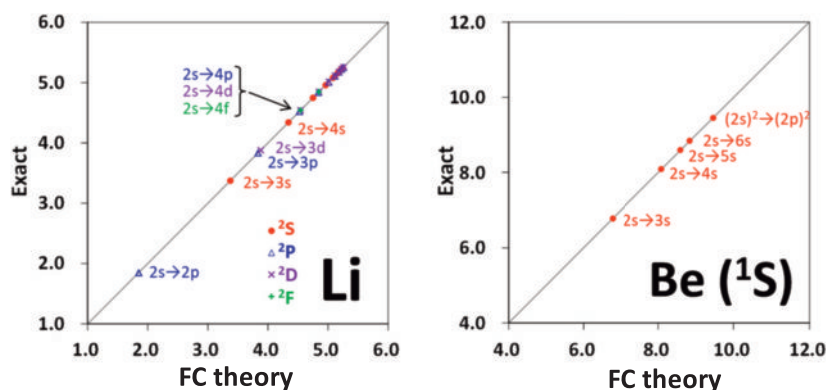


図2: Li, Be 原子の様々な電子状態の励起エネルギーについて FC 理論による計算値と実験値の比較

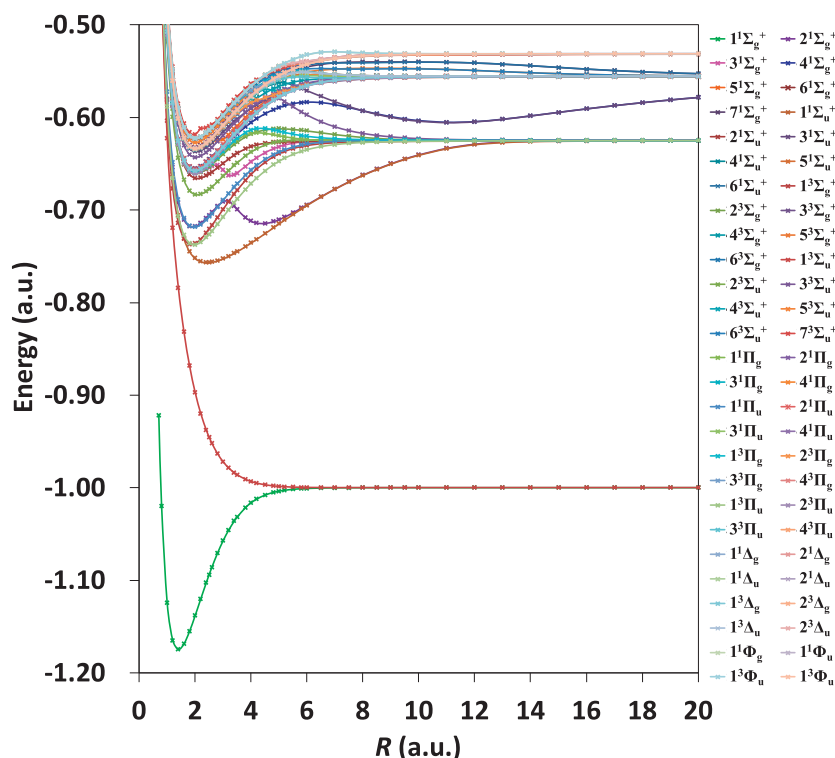


図3: H_2 分子の Σ , Π , Δ , Φ の 1 重項, 3 重項状態の様々な基底・励起状態のポテンシャルカーブ

法で絶対解として化学精度を得ることは困難だが、本理論では現実的な計算時間で容易に達成することができた。詳細は原論文を参考にして欲しい (Nakatsuji, Nakashima, et al., 2018)。また、 H_2 分子への応用では、 Σ , Π , Δ , Φ の 1 重項, 3 重項対称性の計 54 個の電子状態のポテンシャルカーブの計算を行った (図3)。励起状態は互いに近接し、イオン項も含むため、2 重井戸構造など複雑な形状を呈する状態もあるが、全ての状態で結合位置から解離まで絶対エネルギーで 1 cm^{-1} 程度の

精密なポテンシャルカーブの計算に成功した (Nakashima, Nakatsuji, 2018)。

FC 理論は、電子状態の記述が難しい不安定な星間分子種にも応用することができ、我々は星間分子として重要な水素クラスター系 (図4) にも応用した。その中で、 H_3^+ , H_3 , H_5^+ の計算結果を表3に示す。 H_3^+ , H_3 では、絶対エネルギーで分光精度 (1 cm^{-1} 以下) の解が得られ、 H_5^+ でも化学精度を十分に満たす解が得られことが確かめられた。さらに、十分な精度でポテンシャル面を

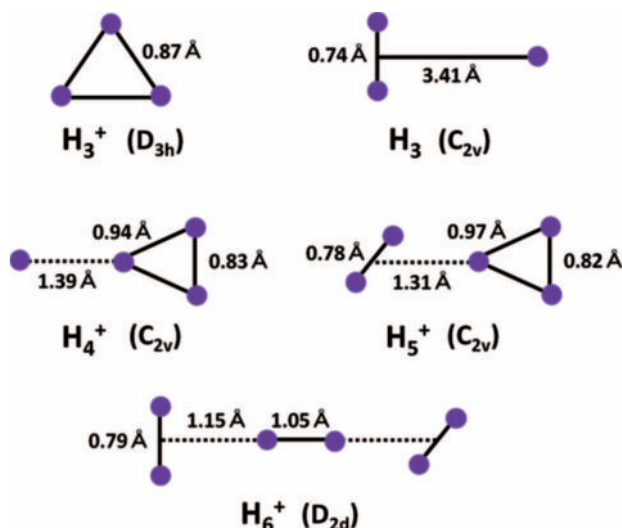


図4：FC-LSE法を応用した水素クラスター

表3：H₃⁺, H₃, H₅⁺の計算

分子	<i>n</i>	<i>M</i>	Energy (a.u.)		$\Delta E = E_{\text{FC}} - E_{\text{exact}}$ (kcal/mol)
			FC 理論 (E_{FC})	正確な参照値 (E_{exact})	
H ₃ ⁺	6	1716	-1.343 843 10	-1.343 835 62	-0.00469
H ₃	5	3152	-1.674 547 10	-1.674 547 42	0.000201
H ₅ ⁺	4	14175	-2.531 013	-2.531 6	0.368

計算すれば、振動・回転準位や反応障壁の研究の観測・実験に対し、信頼のおける理論的基礎データを提供することができる。今後の課題として実行していきたい。

6. 原子核の運動、核スピンの量子効果を含む計算

通常の化学の諸問題は、原子核と電子の運動を分離するBO近似で進められるが、軽い水素原子核を含む分子で、振電相互作用と回転運動や核スピンのカップリングする超精密分光、極低温下の化学現象、トンネル効果などを研究するためには、水素原子核の運動を量子化する必要がある、non-BO計算が必要となる。ここでは、non-BO系として最も簡単なH₂⁺での計算例を示す(Nakashima et al., 2013)。

6.1. H₂⁺の電子・振動・回転準位

表4に、H₂⁺イオンの電子状態：1s σ_g , 3d σ_g , 振動準位： $v=0, 1, 2$, 核スピン、回転準位： $L=0-6$ (¹S, ³P, ¹D, ³F, ¹G, ³H, ¹I) に対応した絶対エネルギーと励起エネルギーを示した。各状態解は、電子の運動と原子核の運動が量子化されてそれらがカップリングする効果を含み、シュレーディンガー方程式の解として非相対論極限

解とみなされる。数 cm⁻¹～数 100 cm⁻¹の微細な回転励起、振動励起、電子励起共に極めて精密な値を計算することができ、宇宙でのマイクロ波・赤外線観測や実験と直接比較可能な理論値を計算することができた。

non-BO波動関数は、電子と原子核の座標を含むが、そのうち電子座標のみ積分した縮約密度関数を定義する。これは、H₂⁺のS対称性では、

$$f(R) = \int d\tau'_R \psi(r_1, r_2, R) \psi^*(r_1, r_2, R) \quad (5)$$

として与えられる。ここで、 $d\tau'_R$ は電子座標のみ積分することを表している。 $f(R)$ は、原子核の運動（振動・回転運動）の密度とみなすことができる。図5に、電子基底状態(1s σ_g)における振動準位： $v=0-14$ の $f(R)$ をプロットした。 $v=0$ ではほぼ調和振動子とみなせるが、振動準位が上がるほど非調和性が増し、最大ピーク位置はより解離に近づいていることが示されている。

6.2. non-BO解析的ポテンシャルカーブ

化学反応を理解する上で最も重要な量の一つとして、結合や反応のポテンシャルカーブが挙げられる。しかし、non-BO計算では、電子状態と原子核座標（分子座標）に関連する振動・回転準位に対応する解が、ハミルトニアン固有状態として同時に得られるため、ポテンシャルカーブの情報はむしろ一見損なわれてしまうと思われる。そこで、我々は、non-BO波動関数からポテンシャルカーブの情報を抽出する解析法を提案した(Nakashima, Nakatsuji, 2013)。

non-BO波動関数から電子座標のみ積分した縮約密度関数((5)式)の平方根： $\varphi(R) = \sqrt{f(R)}$ は、振動・回転運動の波動関数とみなせるため、BO近似における原子核の運動のシュレーディンガー方程式、

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V(R) \right] \varphi(R) = E \varphi(R) \quad (6)$$

の解と考えることができる。ここで、 μ は換算質量、 $V(R)$ は今求めたいポテンシャルカーブである。BO近似では、離散的な R で電子のシュレーディンガー方程式を解いてそれを人為的な関数でフィッティングされた $V(R)$ が先に与えられ、(6)式を解き振動・回転の波動関数とエネルギー： $\varphi(R)$ と E を求める。一方、non-BO計算では、逆に $\varphi(R)$ と E が先に求まっており、(6)式によって $V(R)$ を逆算して求める。(6)式を変形し、

$$V(R) = \frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \varphi(R)}{dR^2} \frac{1}{\varphi(R)} + E \quad (7)$$

として、求めたいポテンシャルカーブ $V(R)$ を得ることができる。BO近似のポテンシャルカーブは、離散的

表 4 : H_2^+ の電子・振動・回転準位

State	Electronic State	v	Energy (a.u.)	ΔE^a (cm^{-1})	ΔE_r^b (cm^{-1})
1 ¹ S	1s σ_g	0	-0.597 139 063 079 175	—	—
1 ³ P			-0.596 873 738 784 279	[1 ¹ S-1 ³ P: R] 58.232	59.765
1 ¹ D			-0.596 345 205 488 434	[1 ³ P-1 ¹ D: R] 116.000	119.530
1 ³ F			-0.595 557 638 979 107	[1 ¹ D-1 ³ F: R] 172.851	179.294
1 ¹ G			-0.594 517 169 232 902	[1 ³ F-1 ¹ G: R] 228.357	239.059
1 ³ H			-0.593 231 728 887 000	[1 ¹ G-1 ³ H: R] 282.122	298.824
1 ¹ I			-0.591 710 864 888 091	[1 ³ H-1 ¹ I: R] 333.791	358.589
2 ¹ S		1	-0.587 155 679 095 614	[1 ¹ S-2 ¹ S: V] 2191.100	—
2 ³ P			-0.586 904 320 912 623	[2 ¹ S-2 ³ P: R] 55.167	59.765
2 ¹ D			-0.586 403 631 504 762	[2 ³ P-2 ¹ D: R] 109.889	119.530
2 ³ F			-0.585 657 611 848 892	[2 ¹ D-2 ³ F: R] 163.732	179.294
2 ¹ G			-0.584 672 134 090 403	[2 ³ F-2 ¹ G: R] 216.287	239.059
2 ³ H			-0.583 454 795 822 121	[2 ¹ G-2 ³ H: R] 267.175	298.824
2 ¹ I			-0.582 014 736 829 357	[2 ³ H-2 ¹ I: R] 316.056	358.589
3 ¹ S		2	-0.577 751 904 414 194	[2 ¹ S-3 ¹ S: V] 2063.890	—
3 ³ P			-0.577 514 033 166	[3 ¹ S-3 ³ P: R] 52.207	59.765
3 ¹ D			-0.577 040 234 350	[3 ³ P-3 ¹ D: R] 103.987	119.530
3 ³ F			-0.576 334 348 352	[3 ¹ D-3 ³ F: R] 154.924	179.294
3 ¹ G			-0.575 401 996 775	[3 ³ F-3 ¹ G: R] 204.628	239.059
3 ³ H			-0.574 250 472 910	[3 ¹ G-3 ³ H: R] 252.730	298.824
3 ¹ I			-0.572 888 507 609	[3 ³ H-3 ¹ I: R] 298.917	358.589
4 ¹ S	3d σ_g	0	-0.173 966 193 626 485	[1 ¹ S-4 ¹ S: E] 11.515 eV	—
4 ³ P			-0.173 952 401 595 976	[4 ¹ S-4 ³ P: R] 3.027	3.087
4 ¹ D			-0.173 924 825 667 454	[4 ³ P-4 ¹ D: R] 6.052	6.174
4 ³ F			-0.173 883 482 093 825	[4 ¹ D-4 ³ F: R] 9.074	9.261
4 ¹ G			-0.173 828 395 223 351	[4 ³ F-4 ¹ G: R] 12.090	12.348
4 ³ H			-0.173 759 597 462 912	[4 ¹ G-4 ³ H: R] 15.099	15.435
4 ¹ I			-0.173 677 129 223 016	[4 ³ H-4 ¹ I: R] 18.100	18.522
5 ¹ S		1	-0.172 021 711 736 949	[4 ¹ S-5 ¹ S: V] 426.764	—
5 ³ P			-0.172 008 199 400 784	[5 ¹ S-5 ³ P: R] 2.966	3.087
5 ¹ D			-0.171 981 182 770 821	[5 ³ P-5 ¹ D: R] 5.929	6.174
5 ³ F			-0.171 940 677 923 521	[5 ¹ D-5 ³ F: R] 8.890	9.261
5 ¹ G			-0.171 886 708 928 938	[5 ³ F-5 ¹ G: R] 11.845	12.348
5 ³ H			-0.171 819 307 850 269	[5 ¹ G-5 ³ H: R] 14.793	15.435
5 ¹ I			-0.171 738 514 603 855	[5 ³ H-5 ¹ I: R] 17.732	18.522
6 ¹ S		2	-0.170 123 562 006 598	[5 ¹ S-6 ¹ S: V] 416.596	—
6 ³ P			-0.170 110 324 629	[6 ¹ S-6 ³ P: R] 2.905	3.087
6 ¹ D			-0.170 083 857 930	[6 ³ P-6 ¹ D: R] 5.809	6.174
6 ³ F			-0.170 044 177 637	[6 ¹ D-6 ³ F: R] 8.709	9.261
6 ¹ G			-0.169 991 307 230	[6 ³ F-6 ¹ G: R] 11.604	12.348
6 ³ H			-0.169 925 279 535	[6 ¹ G-6 ³ H: R] 14.491	15.435
6 ¹ I			-0.169 846 130 566	[6 ³ H-6 ¹ I: R] 17.371	18.522

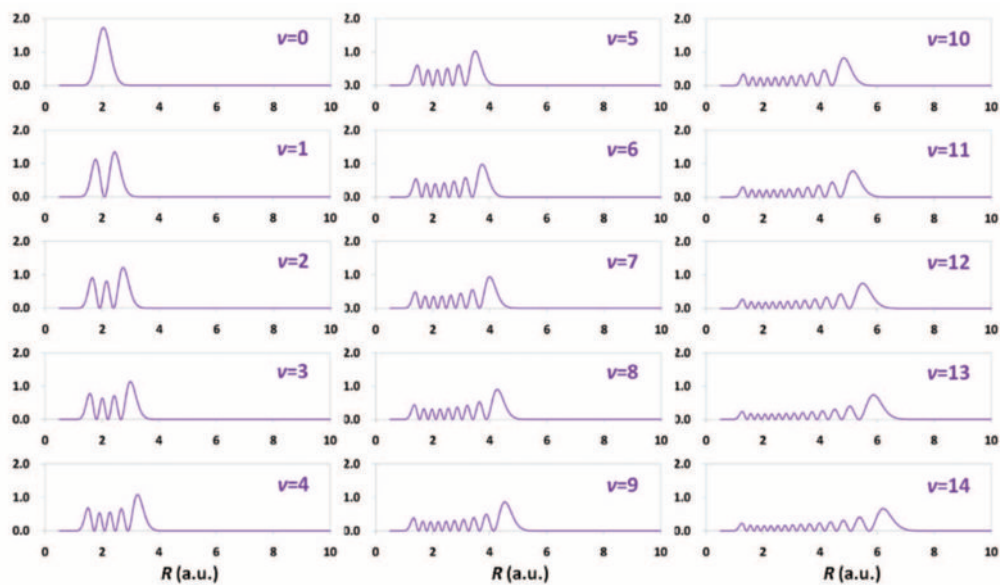
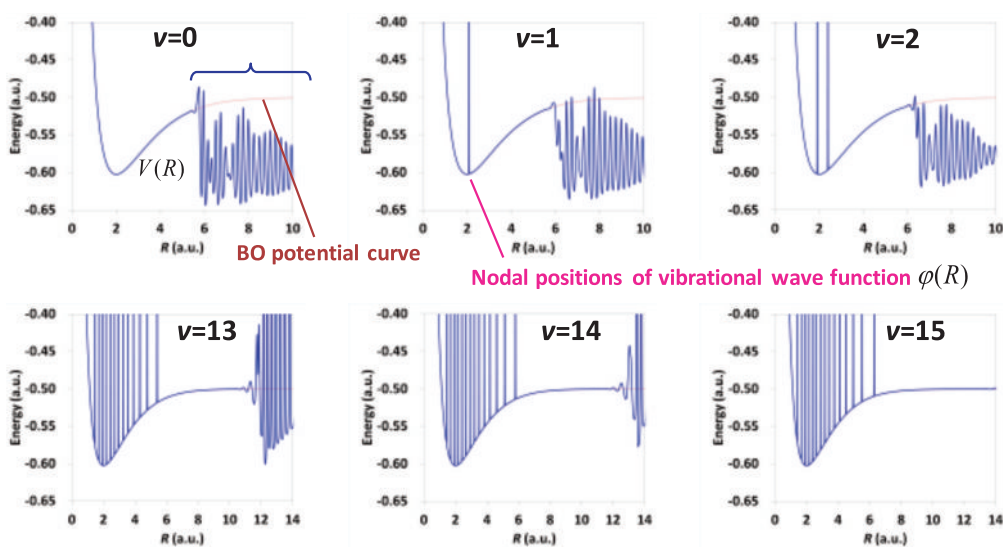
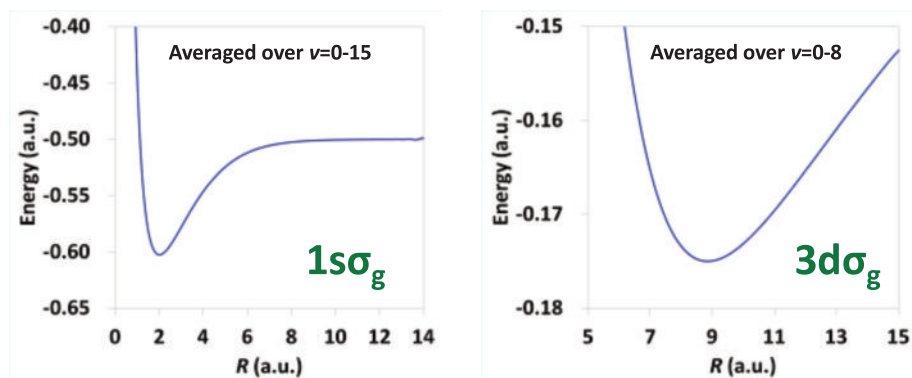
a 2つの状態間のエネルギー差 (E, V, R: 電子, 振動, 回転励起)

b 剛体モデルでの回転励起エネルギー

な点の集合で、超球面上 R で膨大な電子のシュレーディンガー方程式の計算が必要だが、non-BO ポテンシャルカーブ ((7)式) は、原理的に 1 回の non-BO 計算を行うだけで、あらゆる R 位置での解析関数として得られる。

図 6 に、 H_2^+ の電子の基底状態に対応する non-BO 波動関数 (各振動レベル v) から得られた解析関数のポテンシャルカーブを示す。 v が小さい non-BO 解を用いると、平衡位置付近を正しく描くことができるが、 R が大きい領域ではその密度はほぼ 0 であるためにおかしな結

果となる。一方、 v が大きい non-BO 解を用いると、平衡位置から解離位置まで記述することができるが、(7)式の分母によって振動のノード位置で発散してしまう。これらの問題は、各振動レベルのポテンシャルカーブを平均化することで解決することができ (図 7)、電子の基底・励起状態共に正しくポテンシャルカーブを求めることができる。この結果は、BO 近似で得られるポテンシャルカーブとほぼ一致しているが、僅かな違いとして核の運動の効果が反映されている。


 図 5 : H_2^+ (S 対称性) の振動準位の縮約密度関数

 図 6 : H_2^+ の各振動準位の波動関数を用いた non-BO ポテンシャルカーブ (電子基底状態)

 図 7 : H_2^+ の各振動準位を平均化した non-BO ポテンシャルカーブ (電子基底・励起状態)

7. 宇宙超強磁場の原子・分子

宇宙では、想像もつかない超強磁場が存在していることが分かっている。地球上で生成可能な強度の磁場下 ($10^2 \sim 10^3$ T) の物質は、化学的（電氣的）クーロン相互作用が主に物質の化学的性質を決定する。しかし、磁場強度が 10^5 T（ここで、1 atomic unit (a.u.) = 2.35×10^5 T）を超えると、力の主役はクーロン力からスピン磁気相互作用へと変化する。その境界では、この2つの力の拮抗から、より複雑なカオス的挙動を示すことも知られ

ている。そして、宇宙の中性子星表面では、 10^9 T に至る超強磁場が存在し、マグネターと呼ばれる特に強い磁場を持つ中性子星では、磁場強度が 10^{11} T に至る宇宙最強磁場の存在が確かめられている。このように、強磁場下の原子・分子物性は、天文学・物理・化学等の垣根を超え幅広い分野と関連し、あらゆる分野において重要な共通課題である。

ここでは、強磁場下の H 原子系に FC 理論を適用した結果を簡単に示す (Nakashima, Nakatsuji, 2010)。H 原子は最も単純な元素で、宇宙では最も重要な元素である

磁場強度 (B) (1 a.u. = 2.35×10^5 T)

10^3 T (0.01 a.u.): 人工の最大磁場強度		
10^5 T (1 a.u.): 白色矮星		
電子状態: クーロン力→スピン磁気相互作用		
$B=1$ (a.u.) (2.35×10^5 T)	FC理論 ($n=100$)	$E=-0.8311688967331580356102982345035597056110045777170022093881$ $8430029569965693593435084785614674151332753482933652976$ (a.u.)
	Ref.	$E=-0.8311688967331580356102$ (a.u.)
100桁以上の精度		
10^9 T (10^4 a.u.): 中性子性		
$B=5000$ (a.u.) ($\sim 10^9$ T)	FC理論 ($n=70$)	$E=-11.8734182826812097445465728150860101504772037798$ (a.u.)
	Ref.	$E=-11.873418282681209744$ (a.u.)
Ref. C. Stubbins, K. Das, and Y. Shiferaw, <i>J. Phys. B</i> 37 , 2201 (2004).		
10^{11} T (10^6 a.u.): マグネター(宇宙最強磁場)		
$B=500000$ (a.u.) ($\sim 10^{11}$ T)	FC理論 ($n=70$)	$E=-32.9152521647235189764462672277$ (a.u.)
	Ref.	No reference
この強度で初めての精密な量子計算		
10^{15} T (10^{10} a.u.): 宇宙最強磁場を超える強度(理論 only)		
$B=5000000000$ (a.u.) ($\sim 10^{15}$ T)	FC理論 ($n=70$)	$E=-124.277796777099$ (a.u.)
	Ref.	No reference

図8: FC理論による超強磁場下の H 原子の計算

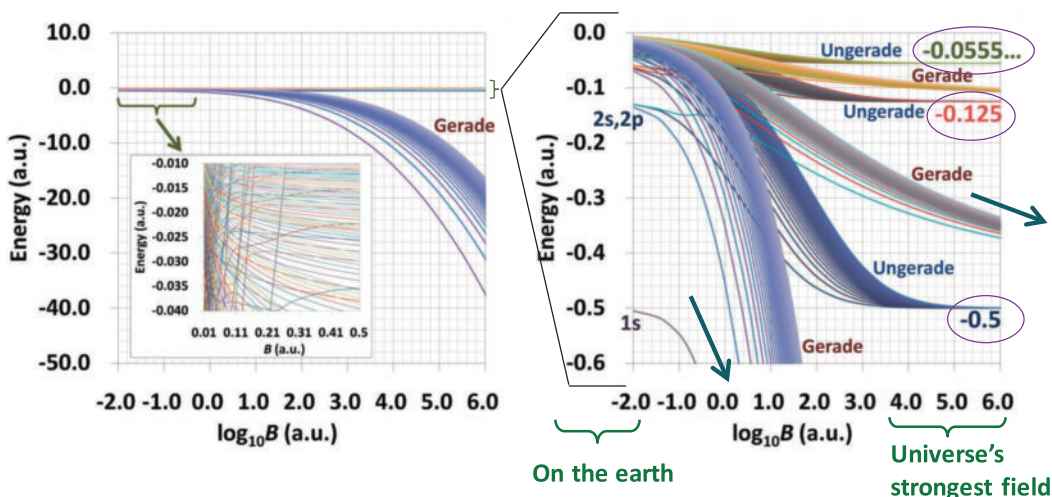


図9: 強磁場下の H 原子の様々な状態の励起スペクトル: 磁場強度に対する変化

にも関わらず、強磁場下のシュレーディンガー方程式の正確な解は分かっていない。

図8に、磁場強度を強くしたときの基底状態の計算結果を示している。磁場が $B=1$ (a.u.) ($=2.35 \times 10^5$ T) のとき、実に100桁を超える値まで正しいシュレーディンガー方程式の解（エネルギー値）を得ることができた。このように、強磁場下の系であっても、FC理論によっていくらか高精度な解の計算が可能であることを示した。次に、中性子星や宇宙最強磁場（マグネター）レベルの強磁場、さらに、この強度をも超える超強磁場下（宇宙では未観測の強度）での計算を行い、このような超強磁場でも安定に解を計算することができることが示され、これらの対象の世界で初めての量子計算に成功した。

図9に、多数の励起エネルギー準位の磁場強度に対する変化（磁場強度に対するポテンシャルカーブ）を示した。 $B=1$ a.u. 付近のクーロン場とスピン磁気相互作用が競合する磁場強度では、量子状態が互いに準位反発を起こし、カオス的な挙動が確認された（図9左側の小グラフ）。強磁場下の原子・分子は量子カオス現象を生み出す数少ない対象であり、本研究の成果は量子カオス研究に活用できるデータと成り得る。磁場強度がさらに強くなると、ある対称性の解の一群は、Landauの予言する一定値へと無限縮約し、完全反磁性を示す（図9右側参照）。これほどの強い磁場では、クーロン場の寄与はほとんどなく、ランダウ準位が支配的な状態となっている。

宇宙レベルの強磁場は、模擬実験が不可能なため、理論計算が必須である。強磁場下でいったいどのような新しい原子・分子の物性が生まれるのか、まだほとんど研究がないのが現状である。今後は、さらに様々な原子・

分子の強磁場下での新奇物質特性を、理論的研究から系統的に探索していきたいと考えている。

8. 相対論ディラック方程式の解法

ディラック方程式は、相対論を含む量子力学的基礎方程式の1つとして、化学における相対論効果の研究に最も広く使われている。しかし、現代の相対論的量子化学は、正確な解を求める理論体系、数値解法としての安定性、計算速度、のいずれにおいても決定打がなく不十分な段階である。従来の分子軌道法に基づく4成分計算理論は、ほとんどハートリー-フォック（ディラック-フォック）レベルであり、また、小成分を非顕化する2成分方程式理論でも、その変換に伴う近似レベルは必ず問題になる。

2電子系以上のディラック方程式が正確に解かれたのは、私達のヘリウム原子での計算例（Nakatsuji, Nakashima, 2005）があるだけである。ここでは、FC理論による多成分波動関数の関係式（FCバランス）と、逆ハミルトニアンを導入し変分崩壊を回避しRitz変分原理を回復させる理論が提案された。最近、さらに、求めたい電子束縛状態の解付近の連続状態解を排除する方法として、複素座標変換法を導入し、逆ハミルトニアン法と融合する理論を提案し（Nakashima, Nakatsuji, submitted）、この方法をHe原子等電子系： He , Th^{88+} , Nh^{111+} の基底・励起状態のディラック方程式の解の計算に応用した。ここで、Nh（ニホニウム）は、日本人によって発見され2016年に正式に命名された元素である。図10に、複素逆ハミルトニアンを対角化したときの固有値分布を複素平面状にプロットした結果を示す。左図は通

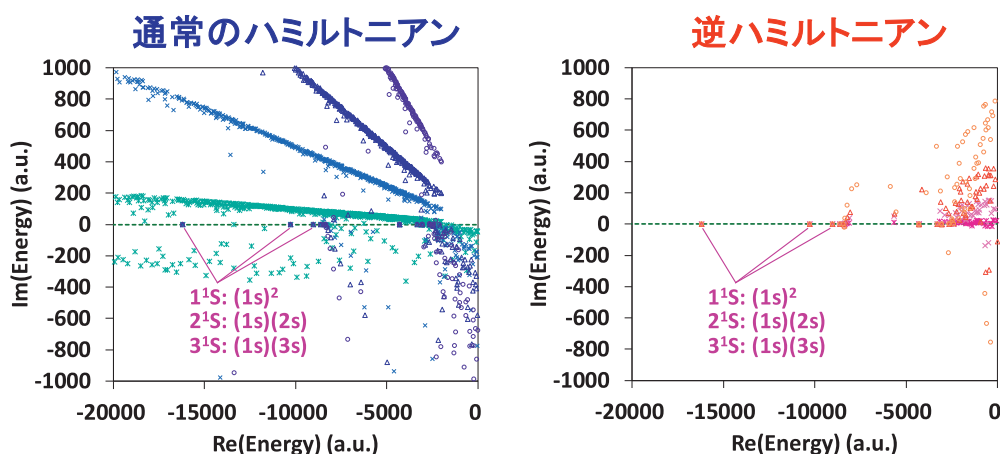


図10：FC理論による Nh^{111+} のディラック方程式の解の計算：複素座標平面上での固有値分布

常のハミルトニアンを用いたときの分布、右図は逆ハミルトニアンを用いたときの分布を示している。通常のハミルトニアンを用いても、電子状態解近傍に見られる非物理的な解は複素平面上に θ に依存して回転するため、電子状態解をある程度識別することができるが、非物理的な解との相互作用により、ディラック方程式の解として安定に波動関数が求められない。一方、逆ハミルトニアン法では、負エネルギー解が電子状態解付近に現れず、複素座標変換法によって連続状態解との関係も正しく求められるため、ディラック方程式の電子状態解として正しく計算することができた。 Nh^{11+} の求められた全エネルギーの実部は、 -16206.5106 a.u.であり、別の方法(Hylleraas-CI法 (Pestka et al, 2007))による文献値： -16206.5088 a.u.と比べ変分的に良い結果が得られた。

9. おわりに

我々は、原子・分子のシュレーディンガー方程式、相対論ディラック方程式の正確な解法とそれを実現する計算手法の開発を進め、物質科学の諸問題に応用するために研究を進めてきた。特に、量子的な精密さが求められる様々な物理効果を考慮しなければならない宇宙の物質科学の諸問題は、本理論の応用が求められる対象である。

本研究では、通常のシュレーディンガー方程式の正確な解の計算に加え、原子核の運動の量子効果を含む non-BO 計算、宇宙超強磁場下の計算、相対論ディラック方程式の計算、など、その基礎となる理論・方法論の確立に成功した。しかし、より複雑な現象や原子・分子に応用するためには、更なる方法論の発展や計算プログラムの加速等が必要であり、これらの研究開発を鋭意継続していきたい。

謝辞

本研究は、量子化学研究協会・研究所の中辻 博 教授の研究協力や有益な助言の元に進められ、ここで深く感謝申し上げたい。計算の多くは、分子科学研究所・計算科学研究センターの計算機を利用し、その温かいサポートに感謝申し上げたい。

また、本研究は、科研費 No.17H04867 (Grant-in-Aid for Young Scientists (A)), No. 26108516, 16H00943 (Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (Research in a Proposed Research Area)) の研究として進められた。

また、川上 量生氏をはじめ、多くの皆様からの量子

化学研究協会へのご寄付によって支援して頂いた。ここに、深く感謝の意を表します。

参考文献

- Hama, T., N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion, *Chem. Rev.*, **113**, 8783–8839.
- Moore, E. (1971) "Atomic energy levels," Report No. NSRDS-NBS 35, Vol. I-III; for updated data, see A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (version 5.5.6) (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2018), available online at <https://physics.nist.gov/asd>.
- Morisawa, Y., M. Fushitani, Y. Kato, H. Hoshina, Z. Simizu, S. Watanabe, Y. Miyamoto, Y. Kasai, K. Kawaguchi, T. Momose (2006) Correlation Between Nuclear Spin Ratio Of Cyclic C_3H_2 And Chemical Evolution In Tmc-1 Cores, *Astrophys. J.*, **642**, 954–965.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2007) Solving the Schrodinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method, *J. Chem. Phys.*, **127**, 224104.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2008) How Accurately Does the Free Complement Wave Function of a Helium Atom Satisfy the Schrodinger Equation?, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 240406.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2010) Solving the Schrödinger and Dirac equations for hydrogen atom in the universe's strongest magnetic fields with the free complement method, *Astrophys. J.*, **725**, 528–533.
- Nakashima, H., Y. Hijikata, H. Nakatsuji (2013) Solving the non-Born-Oppenheimer Schrödinger equation for hydrogen molecular ion with the free complement method II: Highly-accurate electronic, vibrational, and rotational excited states, *Astrophys. J.*, **770**, 144.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2013) Non-Born-Oppenheimer potential energy curve: Hydrogen molecular ion with highly accurate free complement method, *J. Chem. Phys.*, **139**, 074105.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2018) Solving the Schrödinger equation of hydrogen molecule with the free complement-local Schrödinger equation method: Potential energy curves of the ground and singly excited singlet and triplet states, Σ , Π , Δ , and Φ , *J. Chem. Phys.*, **149**, 244116.
- Nakashima, H., H. Nakatsuji (2019) Inverse Hamiltonian method assisted by the complex scaling technique for solving the Dirac equation: Helium isoelectronic atoms, submitted.
- Nakatsuji, H. (2004) Scaled Schrödinger Equation and the Exact Wave Function, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 030403.

- Nakatsuji, H., H. Nakashima (2005) Analytically Solving the Relativistic Dirac-Coulomb Equation for Atoms and Molecules, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 050407.
- Nakatsuji, H., H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa (2007) Solving the Schrödinger Equation of Atoms and Molecules without Analytical Integration Based on the Free Iterative-Complement-Interaction Wave Function, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 240402.
- Nakatsuji, H., H. Nakashima, Y. I. Kurokawa (2018) Solving the Schrödinger equation of atoms and molecules with the free-complement chemical-formula theory: First-row atoms and small molecules, *J. Chem. Phys.*, **149**, 114106.
- Nakatsuji, H., H. Nakashima (2019) Solving the Schrödinger equation with the free-complement chemical-formula theory. Variational study of the ground and excited states of Be and Li atoms, *J. Chem. Phys.*, **150**, 044105.
- Oka, T. (1992) The infrared spectrum of H_3^+ in laboratory and space plasmas, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1141–1149.
- Pestka, G., M. Bylicki, J. Karwowski (2007) Complex coordinate rotation and relativistic Hylleraas-CI: helium isoelectronic series, *J. Phys. B*, **40**, 2249–2259.
- Schrödinger, E. (1926) Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, **79**, 361–376.
- Schwartz, C., (2006) Experiment and theory in computations of the He atom ground state, *Int. J. Mod. Phys. E*, **15**, 877–888.
- Sims, S., S. A. Hagstrom (2009) Hylleraas-configuration-interaction study of the ^2S ground state of neutral lithium and the first five excited ^2S states, *Phys. Rev. A*, **80**, 052507.
- Wang, M., Z.-C. Yan, H. X. Qiao, and G. W. F. Drake (2012) Variational energies and the Fermi contact term for the low-lying states of lithium: Basis-set completeness, *Phys. Rev. A*, **85**, 052513.

