

CAT (Computer aided Thinking) by Mathematica for Chemistry

Jun Yasui

Mathematica Workshop
October 11, 2025

Contents

理論化学として何が根本的問題か？ 量子力学100周年

➡ 基本方程式に戻って考える

Mathematicaとの出会い

➡ 分子積分の解析的表現

ブレークスルー

➡ 分子積分の区分的テイラー級数

➡ Schrödinger条件を拘束条件として導入

➡ Mathematicaなくして、解の精度を制御でき、かつ
多変数の分子軌道代数方程式は定義できない

理論化学として何が根本的問題か？

分子構造を変数として扱えない。

(特に原子間距離 R)

波動関数の精度が悪い (根本的な問題)

数値シミュレーションの計算時間が長い

(計算機能力の問題ではない)



基本方程式に戻って考える

分子の量子力学（定常状態）

分子のSchrödinger方程式（原子核と電子の集合体）

$$H \Psi = E \Psi \quad \longrightarrow \quad E = \int \Psi(r, R) H \Psi(r, R) dr^3$$

H（ハミルトニアン）を与え、 Ψ （固有関数）とE（固有値）を解く

$$H(N, Z, n, e, R) \Psi(r, R) = E(N, Z, n, e, R) \Psi(r, R)$$

$$H = -\sum_{\alpha}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha, \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{\alpha}^N \sum_p^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_p|} + \sum_p^n \sum_{(p>)q}^n \frac{e^2}{|r_p - r_q|}$$

N：原子数 / Z：原子番号 / R：原子の空間配置/

n：電子数 / e：電子の電荷量

電子と原子核の量子力学（定常状態）

分子全体の運動状態を電子の運動と原子核の運動に分離

分子全体の方程式
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 + V(x, R) \right) \Psi(x, R) = E(R) \Psi(x, R)$$

分子全体の波動関数
$$\Psi(x, R) = \sum_n \Phi_n(R) \phi_n(x, R)$$

電子（高速系）
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 + V(x, R) \right) \phi_n(x, R) = \epsilon_n(R) \phi_n(x, R)$$

原子核（低速系）
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_R - iA_n(R))^2 + \epsilon_n(R) \right) \Phi_n(R) = E \Phi_n(R)$$

電子と原子核の接続

$$A_n(R) \equiv A_{nn}(R)$$

Berry connection

$$A_{mn}(R) \equiv i \int d^3x \phi_m(x, R) \nabla_R \phi_n(x, R)$$

時間的に発展する電子の量子力学

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(R(t)) |\psi(t)\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \exp \left[\frac{-i}{\hbar} \int_0^t \epsilon_n(R(t')) dt' \right] \exp [i\gamma_n(t)] |\phi_n(R(t))\rangle$$

$$\gamma_n(t) = i \int_0^t \langle n(R(t)) | \nabla_R n(R(t)) \rangle \cdot dR$$

$$\gamma_n(t) = \int_0^t A_n(R(t)) \cdot dR$$

$$A_n(R) = i \langle n(R) | \nabla_R n(R) \rangle$$

Born-Oppenheimer近似が成り立つ場合、
時間的に発展する波動関数の動画は
定常状態の波動関数のコマドリによって作成できる

分子軌道法（電子状態の近似計算法）

分子のSchrödinger方程式

$$H(N, Z, n, e, R)\Psi(r, R) = E(N, Z, n, e, R)\Psi(r, R)$$

分子軌道モデル（分子軌道のスレータ行列式）

$$\Psi = \Pi_k(\textit{Antisymmetric Product}) \phi_k$$

基底関数展開

$$\phi_k(r) = \sum c_p^k \chi_p(r, \underline{\zeta}) \longrightarrow E = \int \Psi(r, R) H \Psi(r, R) dr^3$$

従来の分子軌道方程式

全電子エネルギーの最小化問題方程式

・ 変分パラメータは、基底関数の線型結合係数 C_p^k のみ

・ 拘束条件は分子軌道の正規直交条件のみ $\int \phi_k^*(r) \phi_l(r) dV = \delta_{k,l}$

Schrödinger条件を束縛条件としての導入

Schrödinger方程式 $H \Psi = E \Psi$

波動関数が満たすべき性質が複数ある (Schrödinger条件)

従来はSchrödinger条件を拘束条件として考慮していない

MathematicaによってSchrödinger条件の導入が容易になる

分子積分の解析計算を可能にするMathematica

Mathematicaを用いた分子積分の解析計算

・ 二中心積分 $S_{a,b}(R) = \int \phi_a(r, R_a) \phi_b(r, R_b) dV$



原子間距離パラメータ R の解析式

・ 一中心積分 $S_{1s,2s}[a, b] = \int dV \chi_{1s}(\zeta_a) \chi_{2s}(\zeta_b) = 8\sqrt{3} \frac{\sqrt{a^3} \sqrt{b^5}}{(a+b)^4}$

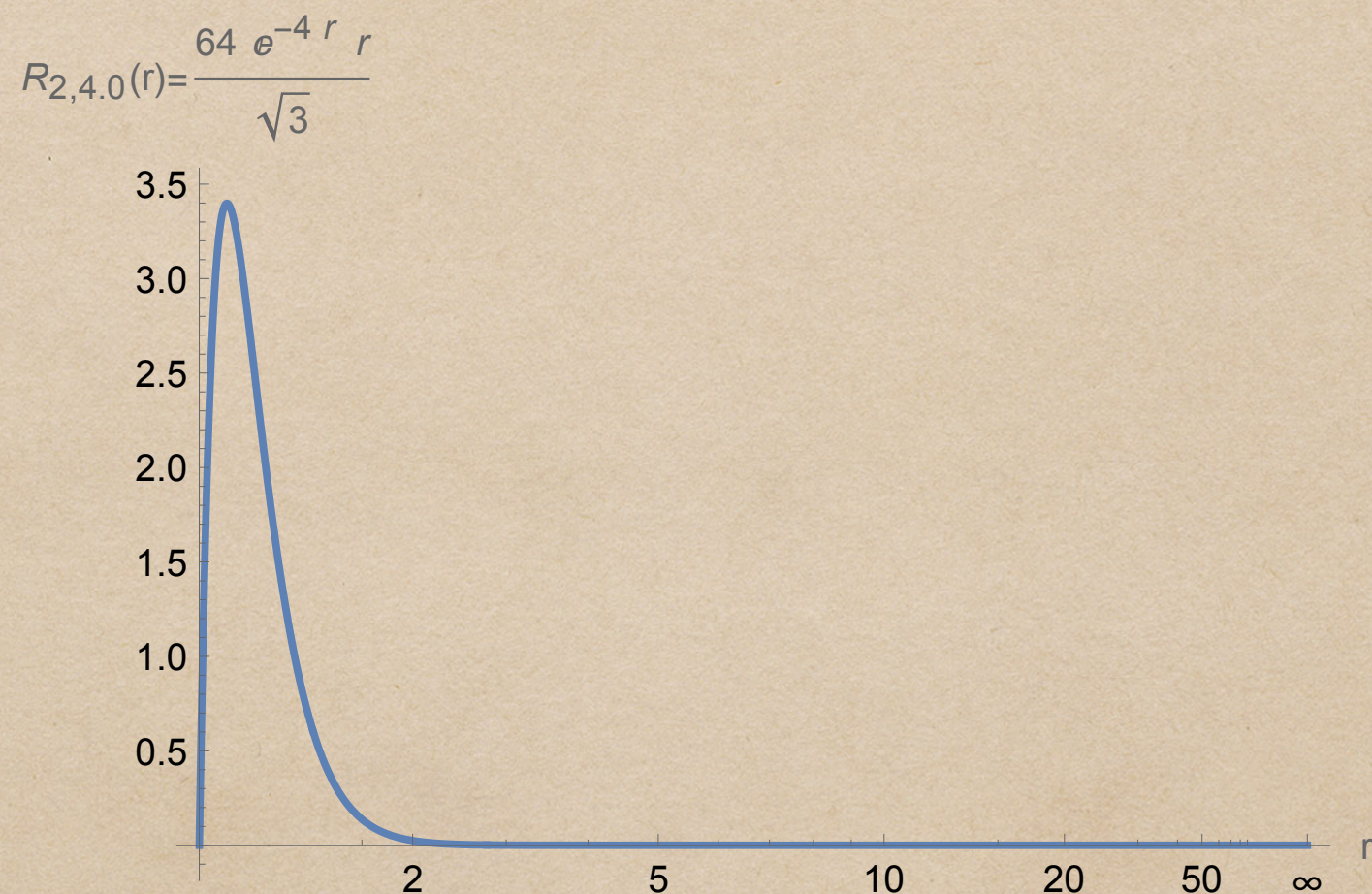
$$\chi_{1s}(\zeta_a) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} \exp(-\zeta_a r)$$

$$\chi_{2s}(\zeta_b) = (\zeta^5/3\pi)^{1/2} r \exp(-\zeta_b r)$$

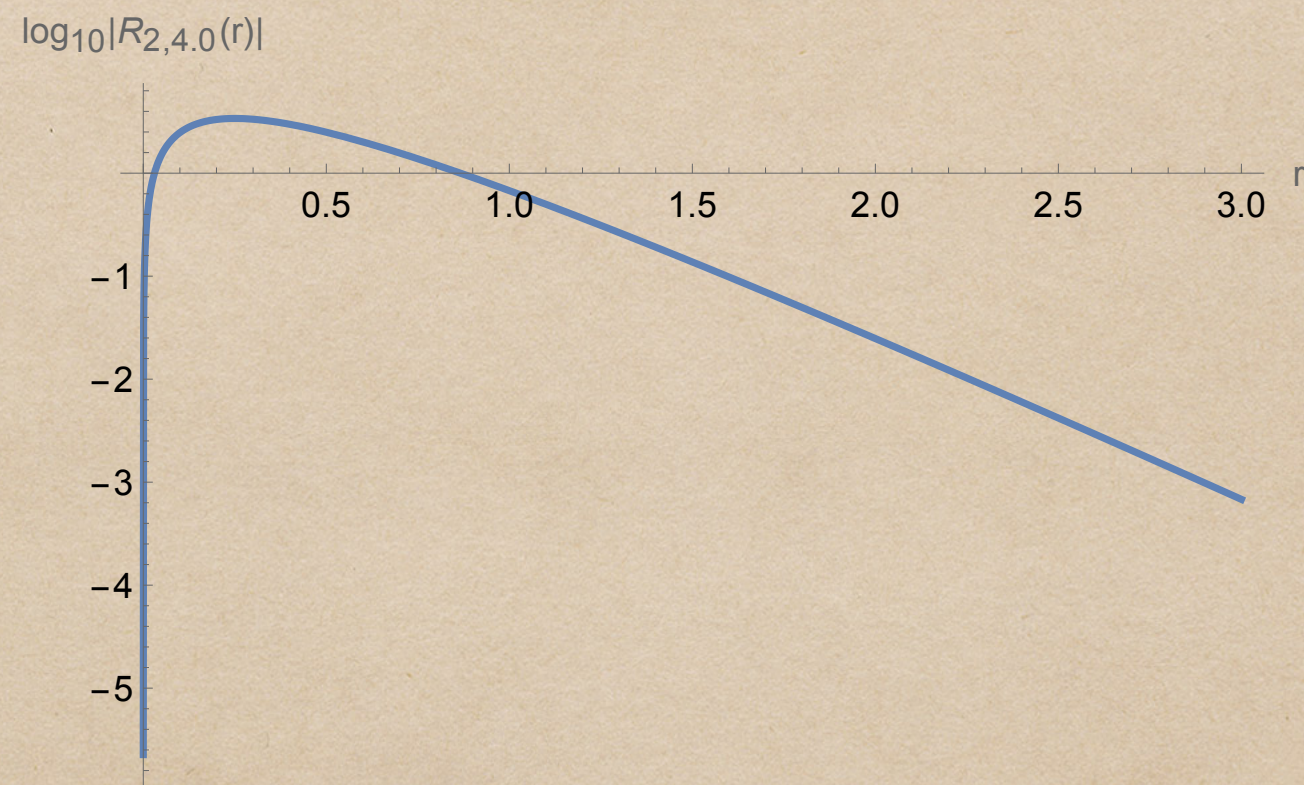


非線形変分パラメータ ζ の解析式

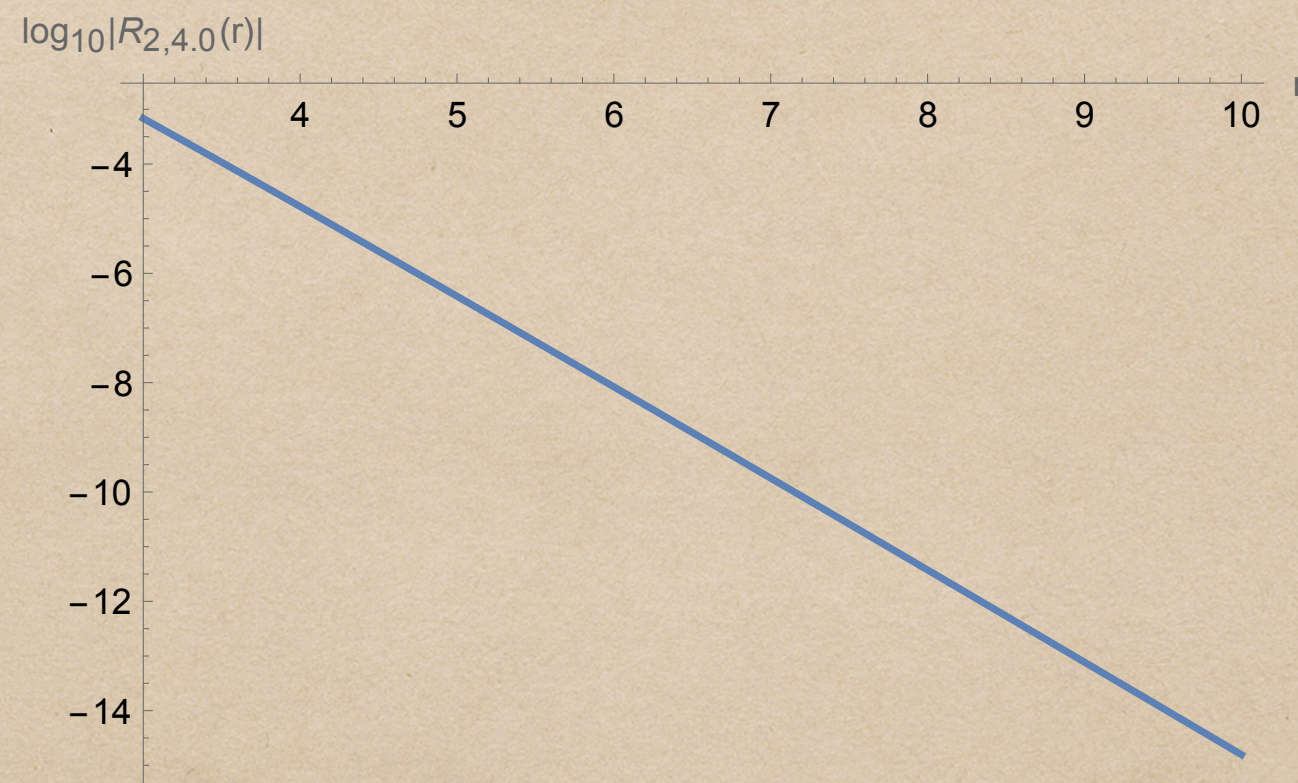
基底関数の動径関数の例（１）



基底関数の動径関数の例（2）



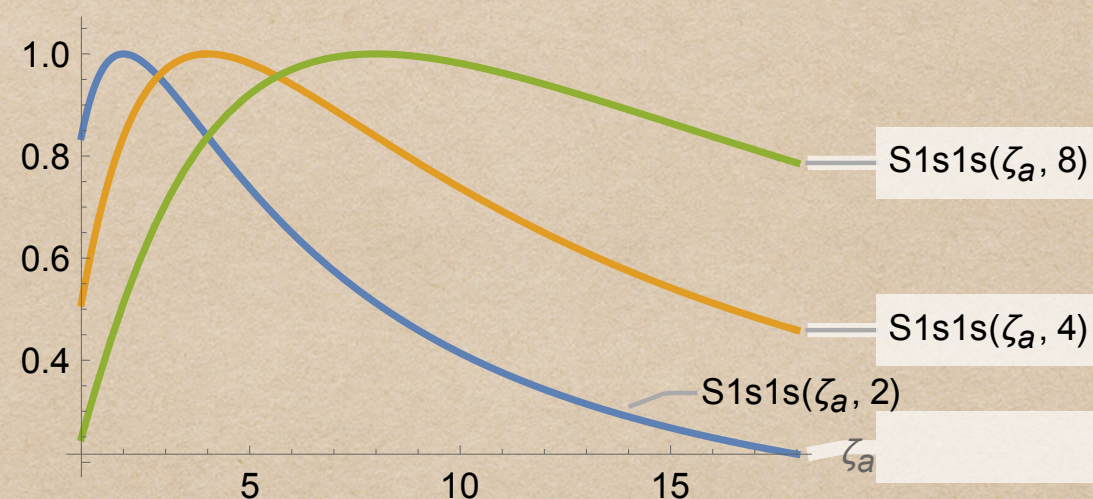
基底関数の動径関数の例 (3)



重なり積分（原子）の例

一中心積分（ ζ_b を固定）

$$S_{1s1s}^A(\zeta_a, \zeta_b) = \frac{8 (\zeta_a \zeta_b)^{3/2}}{(\zeta_a + \zeta_b)^3}$$



課題は、任意の ζ に対して、与えられた精度を満たすこと

重なり積分（2原子分子）の例

二中心積分

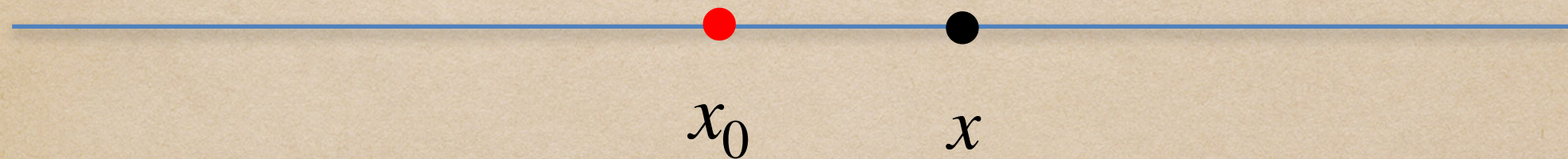
$$S_{1sR}(\zeta, R) = e^{-\zeta R} + e^{-\zeta R} \zeta R + \frac{1}{3} e^{-\zeta R} \zeta^2 R^2$$



課題は、任意の ϵ と R に対して、与えられた精度を満たすこと

区分的Taylor級数 (Original)

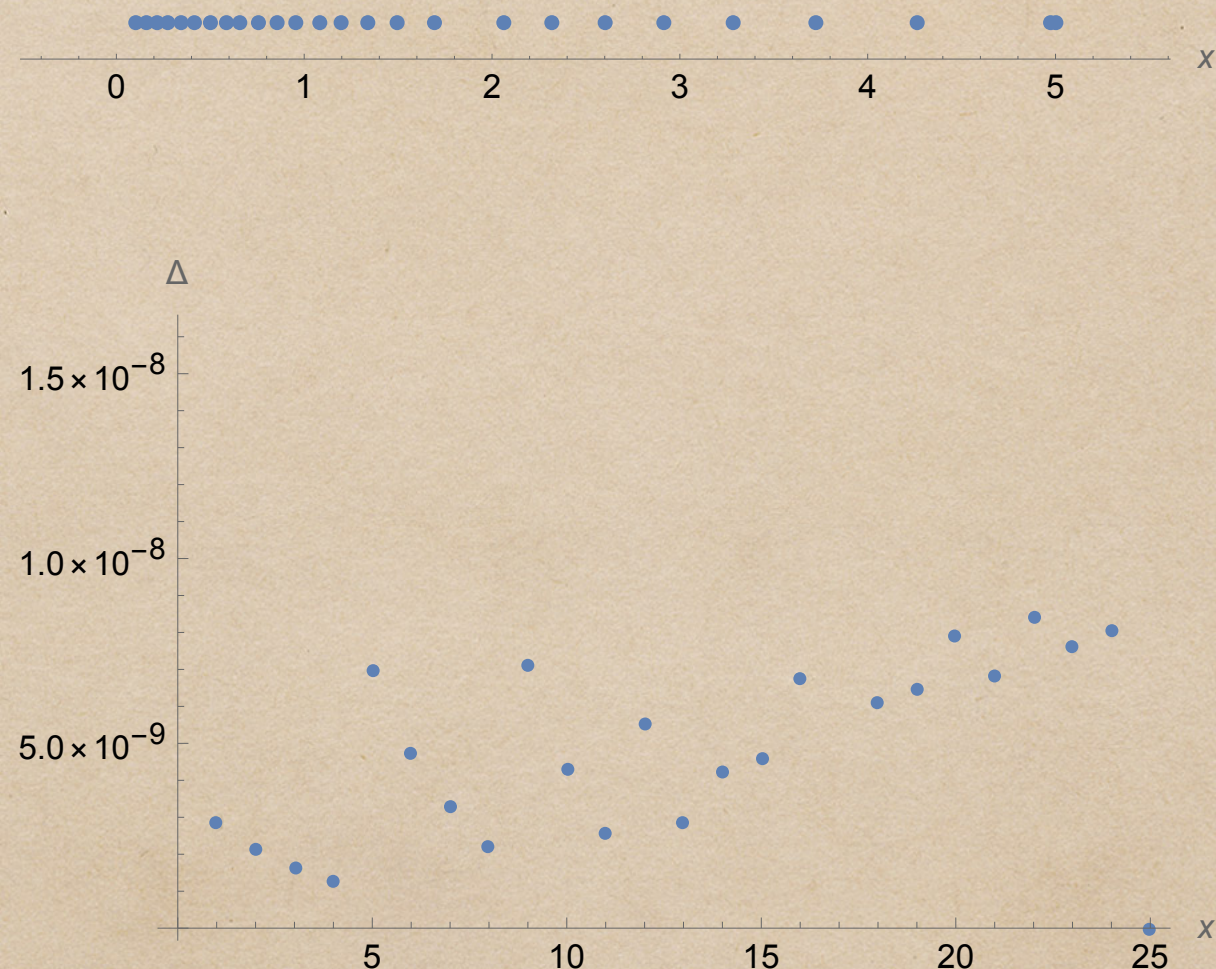
$$f(x) \sim f^T(x_0, x, N, \epsilon) = \sum_{p=0}^N \frac{1}{p!} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^p f(x)_{x=x_0} (x - x_0)^p$$



$$\Delta(x, x_0) \equiv |f(x) - f^T(x_0, x, N, \epsilon)| < \epsilon$$

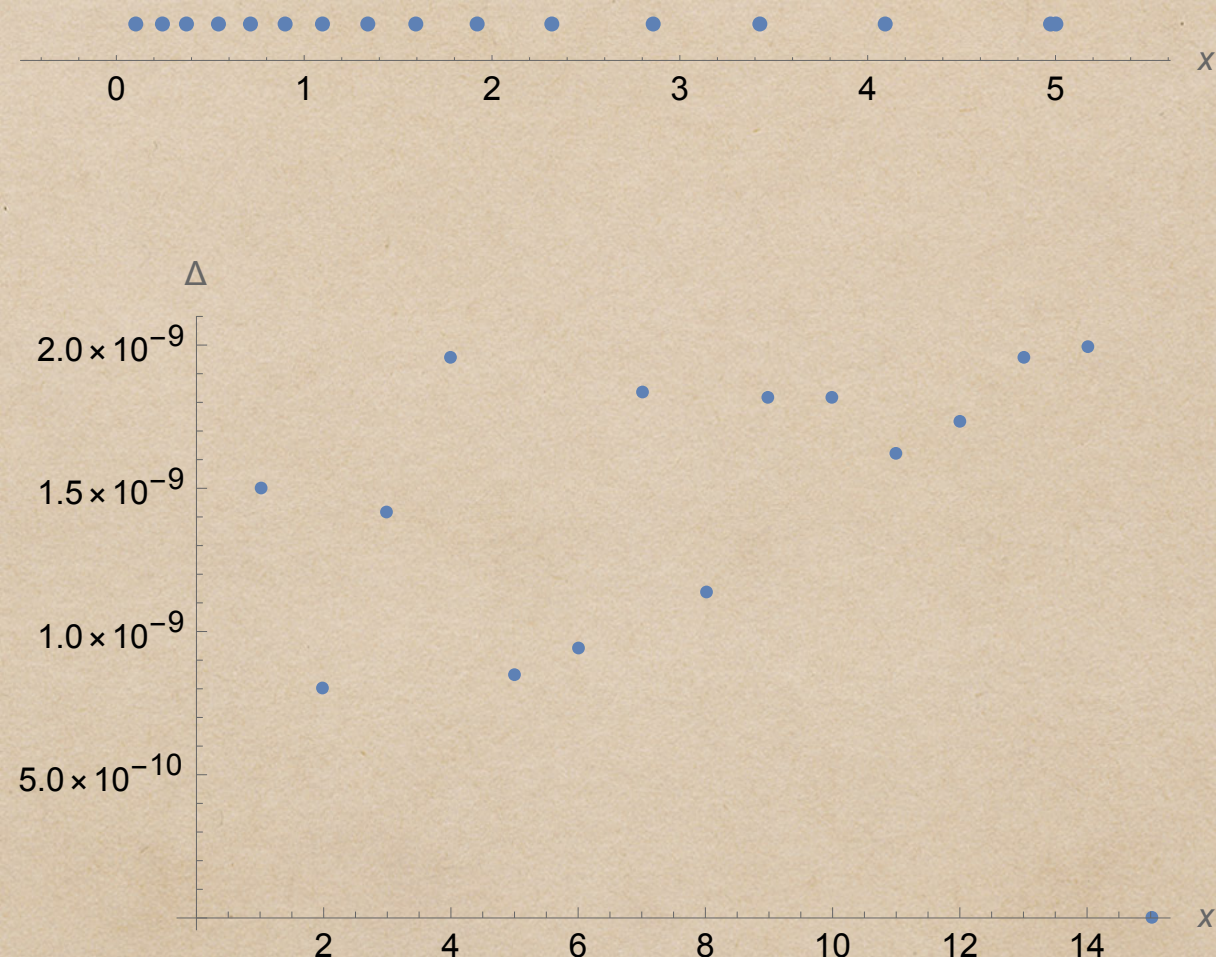
与えられた ϵ を満たす最大の x を新たな x_0 とする。

区分的Taylor級数(1)



Plots of the distribution of Taylor expansion points and the absolute error Δ of Taylor series obtained under the conditions $(\epsilon, N) = (10^{-4}, 4)$ in the domain $[0.1, 5.0]$.

区分的Taylor級数(2)



Plots of the distribution of Taylor expansion points and the absolute error Δ of Taylor series obtained under the conditions $(\varepsilon, N) = (10^{-6}, 8)$ in the domain $[0.1, 5.0]$.

区分的テイラー級数法を用いた分子積分の多項式

$$\begin{aligned}
 S_{1s,2s}[a, b] = & -\frac{1415}{5507}b^4a^4 + \frac{1651}{1687}b^3a^4 - \frac{2562}{1945}b^2a^4 + \frac{1893}{3023}b^2a^4 - \frac{113}{1965}a^4 \\
 & + \frac{2696}{1383}b^4a^3 - \frac{4328}{571}b^3a^3 + \frac{10997}{1048}b^2a^3 - \frac{1803}{347}b^2a^3 + \frac{1775}{3489}a^3 \\
 & - \frac{5297}{958}b^4a^2 + \frac{30323}{1775}b^3a^2 - \frac{15622}{489}b^2a^2 + \frac{3101}{185}b^2a^2 - \frac{1110}{631}a^2 \\
 & + \frac{7303}{1083}b^4a - \frac{18279}{645}b^3a + \frac{12073}{277}b^2a - \frac{853}{34}b^2a + \frac{4041}{1423}a \\
 & - \frac{1455}{547}b^4 + \frac{6621}{541}b^3 - \frac{5906}{279}b^2 + \frac{6542}{445}b^2 - \frac{1161}{641}
 \end{aligned}$$

区分的Taylor級数の価値

従来法では一般式として定義された分子軌道方程式を解く際に、精度を制御する。したがって問題に応じて計算量を制御することは難しく、高精度計算を前提とすることになる。

区分的Taylor級数

区分的テイラー級数法により、分子積分を任意の精度で近似できる。また互いに遠距離にある原子を含む分子積分は少数のテイラー級数で近似することが可能になり、大きな分子の計算も展望できる。

分子軌道代数方程式は、与えられた精度と次数を満たす分子積分の近似多項式によって定義される。その結果、問題に応じて電子状態の精度と計算量を制御できる。

MathematicaがもたらしたAdvantage

- ・ 与えられた精度と次数を満たす分子積分の近似多項式
- ・ 非線形最適化パラメータの導入
- ・ 分子構造パラメータを変数として導入（電子状態の多変数表示）
- ・ 波動関数の最適化における拘束条件としてSchrödinger条件を導入
- ・ 問題に応じて電子状態の精度と計算量を制御できる分子軌道計算

CAT by Mathematica for Chemistry

Thank you for listening

Jun Yasui

junyasui@mac.com