

2E01

解析的積分法による少数電子系シュレーディンガー方程式、 ディラック-クーロン方程式の解法

(量子化学研究協会, 京大院工*) ○中嶋 浩之, 土方 優*, 中辻 博

1. 緒言

シュレーディンガー方程式(SE)は化学現象を理論的に解明し予言できる最も重要な基礎方程式であり、SE を正確に解くことは量子化学の最も重要な課題である。ところが、ここ 80 年にわたって、この方程式は多電子原子・分子系については解くことができないと考えられてきたし、また現在の量子化学の極限理論である Full CI 法ですら、正確な解からはほど遠いという状態であった。ところが、近年、中辻を中心に正確な波動関数の構造論が展開され、**Iterative Complement Interaction 法(ICI 法)**と呼ばれる SE を正確に解く一般的解法が提案された [1-3]。この理論は SE の正確な解への収束が保証され、能率的・実用的な方法論の展開が可能となれば量子化学は真の意味で近似を含まない予言学と成り得る。また、重い元素を含む系では相対論効果が重要となり、相対論的量子力学に基づく**ディラック-クーロン方程式(DCE)**を解く必要がある。DCE は陽電子解の存在により変分崩壊の問題が生じるため解法が非常に難しいとされてきたが、ICI 法(ICI balance)と逆ハミルトニアンの手法を用いることで、安定に解を求めることができる[4]。

本研究では ICI 法により、幾つかの少数電子系の SE の解、相対論的 DCE の解を計算する。基底状態だけではなく励起状態も計算し、さらに核の量子効果を取り入れた Non-Born-Oppenheimer (Non-BO)計算も行う。このように、ICI 法は様々な方程式に対して有用である。計算は非常に高精度の解を得ることのできる解析的積分法を用いた。

2. 少数電子原子系

He 原子については、多電子系の正確な解への足掛かりを得るべく、Hylleraas(1929)以来 [5]、非常に多くの研究があるが、直感的な試行関数に頼ったもので、SE の一般的解法とはなりえなかった。我々は、SE の一般的解法である ICI 法を、He 原子とその等電子系に適用し、Table 1 の結果を得た。太字の桁は、信頼できる値である。He(Z=2)では **40 桁を超える精度**まで、その他等電子系でも **33-35 桁の精度**まで正しいエネルギーが得られている。これらはすべて**世界で最も正確な値**である。このように、ICI 法によれば、SE の解を望むだけ正確に計算する事ができる。また、ICI 波動関数はハミルトニアンの汎関数となっているため収束も極めて速い。Fig. 1 にその収束の様子を示した。縦軸はエネルギーの正確な値との差の対数値をプロットしたものである。Fig. 1 より、文献に比べても ICI 法が最も収束が速いことが分かる。

3-5 電子系原子(Li, Be, B)の計算も行っているが、絶対エネルギーで Li では μH 、Be では mH の精度まで正しく解が得られ、化学精度は十分に達成している。さらに詳細は当日発表する。

Table 1 He 等電子系のエネルギー

Z	Atom	Energy (a.u.) - Free ICI
1	H ⁻	-0.527 751 016 544 377 196 590 814 566 747 511 383 045 02
2	He	-2.903 724 377 034 119 598 311 159 245 194 404 446 696 905
3	Li ⁺	-7.279 913 412 669 305 964 919 459 221 006 611 682 572 35
4	Be ²⁺	-13.655 566 238 423 586 702 081 730 194 612 159 391 360 60
5	B ³⁺	-22.030 971 580 242 781 541 655 702 043 566 870 379 775 99
6	C ⁴⁺	-32.406 246 601 898 530 310 557 357 969 530 254 566 016 97
7	N ⁵⁺	-44.781 445 148 772 704 645 185 760 848 954 056 776 028 12
8	O ⁶⁺	-59.156 595 122 757 925 558 549 892 445 559 527 700 907 85
9	F ⁷⁺	-75.531 712 363 959 491 104 878 015 579 533 576 560 909 77
10	Ne ⁸⁺	-93.906 806 515 037 549 421 469 184 180 000 241 066 651 70

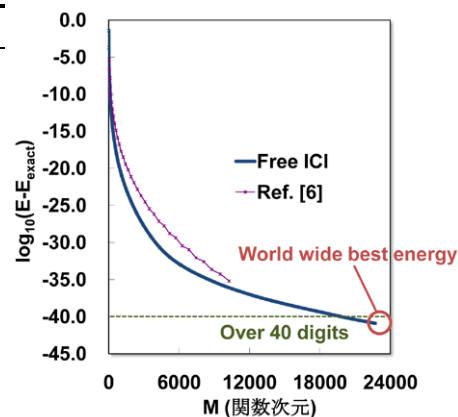


Fig.1 収束の様子

3. 励起状態の計算

Free ICI 法によれば同じ対称性の励起状態の計算も容易である[3]。ICI 法の初期関数として、基底状態と共に励起状態にも適した関数を加えることで、同じ対角化の解として、基底状態と励起状態を同時に得ることができる。当然、互いの直交性とハミルトニアン直交性も保証されている。Table 2 に He の 1S 対称励起状態の計算結果を示した。これらもすべての状態で文献値に比べて最良の結果である。また、文献では各状態を個別に求めているため互いの状態の直交性が厳密には保証されていない。

4. 核の量子効果と相対論効果

通常の化学現象の大部分は、量子化学で普通に使われる BO 近似に基づく SE を解くことで説明できる。しかし、さらに高精度の領域で理論値と実験値を比較するためには、このような SE には含まれない物理的効果を導入した方程式を解く必要がある。これらの物理的効果として重要なものに、核の量子効果(NonBO)、相対論効果(Dirac レベル)、さらに QED などが考えられる。ICI 法は、これらいずれの方程式に対しても、実質上正確な解を与えるため、これらの方程式がそれぞれにおいて持つ物理的効果に対して、正確な議論をする事が可能である。

Fig. 2 に He 原子の基底状態と 1S 第一励起状態に対して、核の量子効果と相対論効果を取り入れたエネルギーダイアグラムを示した。左側から、原子核が固定された SE 解(BO 近似)、原子核の量子効果を取り入れた SE 解(NonBO)、相対論的 DCE 解、DCE-NonBO 解、そして最右に実験値を示した。実験値と最も比べられる計算は DCE-NonBO 解である。これらの解は全て各方程式の厳密解であり、実験値と計算値との差は「近似」による誤差ではなく、式に含まれていない物理的な効果を反映している。今の場合、残る差は QED による効果であると考えている。

5. 結論

本研究では、ICI 法を少数電子系に適用して、その広い有用性を確かめた。ICI 法は、基底状態だけでなく励起状態にも、SE だけでなく相対論的 DCE にも、BO 計算だけでなく Non-BO 計算にもと、様々な方程式に対して適用可能であることが示された。これらの結果は非常に高精度であり、実験との詳細な比較が可能で、実質的に近似を含まない量子化学の第一歩を築くことができた。しかし、本理論を一般的な多電子系に適用した場合、解析的な積分が困難な場合に直面する。この問題の解決のため、我々は **Local Schrödinger Equation (LSE)**法を提案している。LSE 法を用いた多電子系への応用に関しては続く講演(2E02)で発表する。

Table 2 He 原子: 1S 励起状態

State	Energy (a.u.) - Free ICI	Energy (a.u.) - Ref. [7]
1 1S	-2.903 724 377 034 119 550 66	-2.903 724 377 034 119 4
2 1S	-2.145 974 046 054 417 411 02	-2.145 974 046 054 412 8
3 1S	-2.061 271 989 740 908 649 44	-2.061 271 989 740 893 0
4 1S	-2.033 586 717 030 725 446 91	-2.033 586 717 030 684
5 1S	-2.021 176 851 574 373 902 59	-2.021 176 851 574 342
6 1S	-2.014 563 098 446 617 163 29	-2.014 563 098 446 564
7 1S	-2.010 625 776 210 865 961 56	-2.010 625 776 210 802
8 1S	-2.008 093 622 105 612 526 01	-2.008 093 622 105 534
9 1S	-2.006 369 553 107 877 471 74	-2.006 369 553 107 775
10 1S	-2.005 142 991 747 992 561 59	-2.005 142 991 747 844
11 1S	-2.004 239 415 361 821 466 77	
12 1S	-2.003 554 625 012 232 646 90	
13 1S	-2.003 023 289 603 502 537 99	
14 1S	-2.002 602 761 355 122 990 18	
15 1S	-2.002 264 241 270 263 309 55	

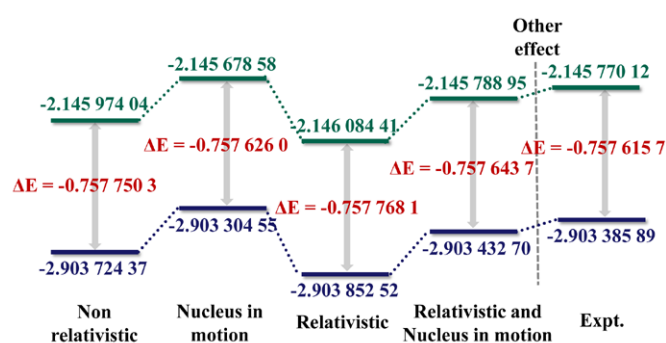


Fig. 2 エネルギーダイアグラム

References. [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **113**, 2949 (2000). [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [3] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* **72**, 062110 (2005). [4] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 050407 (2005). [5] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **54**, 347 (1929). [6] C. Schwartz, *Int. J. Mod. Phys. E* **15**, 877 (2006). [7] G. W. F. Drake and Z. C. Yan, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 486 (1994).