

2P117

複素座標法による電子共鳴状態の計算における解析的微分法を用いた複素数基底関数の最適化

(慶大院理工)○前川智亮、森田将人、藪下聡

【序】量子力学的共鳴状態は、有限の寿命で崩壊する一時的な準束縛状態である。量子力学的共鳴状態はその生成機構によって2種類に分類される。第一は、標的の内部状態には直接的に依存しないで、入射粒子が感じるポテンシャルの概形によって起こる **shape resonance** である。第二は、入射粒子と標的の衝突により、標的は一時的に励起され、その間入射粒子は準束縛状態に捕捉されるものである。標的の内部状態の変化を伴うこの第二の共鳴を **Feshbach resonance** といひ、多くの二電子励起状態が該当する。

複素座標法を用いた電子系共鳴状態の計算には、束縛状態と共鳴状態を記述する実数基底と、連続状態を記述する複素数基底が必要である。本研究の目的は、数値計算量を軽減するために、複素数基底の個数を最小限にし、かつ精度を落とさないように、解析的微分法によりその複素数軌道指数を最適化する計算方法を開発することである。

【理論及び計算方法】共鳴位置と寿命の情報を含む量子力学的共鳴状態エネルギー固有値 $E_{res} = E_r - i\Gamma/2$ ($E_r, \Gamma \in \mathbf{R}$ $\Gamma \geq 0$) は複素数であり、エルミートなハミルトニアン規格化可能固有関数の固有値としては得られない。しかし、粒子の座標を偏角 θ だけ回転させる複素座標法により、共鳴状態の固有関数は規格化可能になるため、複素座標法における変分原理を用いて、通常の基底関数展開法でその固有値問題を解くことが可能となる。Gauss型関数の動径部分 $\chi_m = N_m(\alpha_m)r^{q_m-1}\exp(-\alpha_m r^2)$ を複素数の軌道指数 α_m で偏微分すると、

$$\begin{aligned} \chi'_m &\equiv \partial\chi_m/\partial\alpha_m = (\partial N_m/\partial\alpha_m)r^{q_m-1}\exp(-\alpha_m r^2) - N_m r^{q_m+1}\exp(-\alpha_m r^2) \quad (m=1,2,\dots,N) \\ &\equiv 1/N_m(\partial N_m/\partial\alpha_m)\chi_m - (N_m/N_{m'})\chi_{m'} \end{aligned} \quad (1)$$

のように、Gauss型関数の線形結合となる。ここで、 χ_m に比べ q_m が2だけ高い基底関数を $\chi_{m'}$ と定義し、微分基底関数とよぶ。複素 MCSCF(CMCSCF)法における一電子積分 $h_{mn} \equiv \langle \chi_m | \hat{h} | \chi_n \rangle$ 、 $h_{m'n} \equiv \langle \chi_{m'} | \hat{h} | \chi_n \rangle$ 、電子配置と MO 間の一電子、二電子結合定数をそれぞれ、 γ_{ij} 、 Γ_{ijkl} とおき、Lagrangian matrix を x_{ij} とおくと、共鳴状態の CMCSCF エネルギーの α_m に対する1階微分は、

$$\begin{aligned} \partial E/\partial\alpha_m &= 2 \sum_{ij}^{MO} \gamma_{ij} C_m^i \sum_n^{AO} C_n^j \{ (\partial N_m/\partial\alpha_m)/N_m \} h_{mn} - (N_m/N_{m'}) h_{m'n} \\ &\quad + 4 \sum_{ijkl}^{MO} \Gamma_{ijkl} C_m^i \sum_{nop}^{AO} C_n^j C_o^k C_p^l \{ (\partial N_m/\partial\alpha_m)/N_m \} (mn|op) - (N_m/N_{m'}) (m'n|op) \\ &\quad - 2 \sum_{ij}^{MO} x_{ij} C_m^i \sum_n^{AO} C_n^j \{ (\partial N_m/\partial\alpha_m)/N_m \} \langle \chi_m | \chi_n \rangle - (N_m/N_{m'}) \langle \chi_{m'} | \chi_n \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

となる。 $h_{m'n}$ 、 $(m'n|op)$ 、 $\langle \chi_{m'} | \chi_n \rangle$ を微分基底関数を含めた積分により、その他の積分や変数を微分基底関数を含めない CMCSCF 計算により求めることで(2)式を計算し、Newton-Raphson法により複素数基底関数の軌道指数最適化を行なった。また、共鳴状態の複素 SCF(CSCF)エネルギー E の α_m に対する1階微分は、 $i=j, k=l$ のもと(2)式を計算し、Newton-Raphson法により複素数基底関数の軌道指数の最適化を行なった。取り扱った系は、 H_2 の shape resonance, H_2 の Feshbach resonance で、それぞれ、CSCF法、CMCSCF法を用いて計算した。計算には、我々の CCOLUMBUS プログラムを用いた。

【結果】 H_2 における基底関数は、実数基底として、Lie-Clementi[1]の(8s,2p)を縮約した[6s,2p]に1s型関数を1個加えたものを水素原子核上に置き、複素数基底として、分子中心に $2p_z$ 型関数

を2個置き、2個の複素数基底の軌道指数を独立に最適化した basis-A、分子中心に $2p_z$ 型関数を3個置き、3個の複素数基底の軌道指数を独立に最適化した basis-B の計2種類を用いた。

H_2 の $^1\Sigma_g^+$ 状態の $(2p\sigma_u)^2$ 状態、 $(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$ 状態用の基底関数は、実数基底には Lie-Clementi[1] の(8s)/(5s)に 1s 型関数を2個、2p 型関数を3個加えた Gauss 型関数を水素原子核上に置き、複素数基底には、分子中心に 3d 型関数を1個用いた。 $^1\Pi_u$ 状態の $(2p\sigma_u)(3d\pi_g)$ 状態用の基底関数は、実数基底には Dunning[3]の(5s)/(3s)に 1s 型関数を2個、2p 型関数を7個、3d 型関数を3個加えた Gauss 型関数を水素原子核上に置き、複素数基底として原子核上に 3d 型関数を1個置いた。

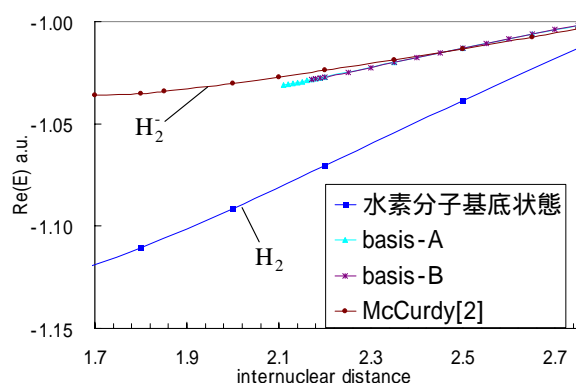


図1 H_2 の共鳴エネルギーの実部

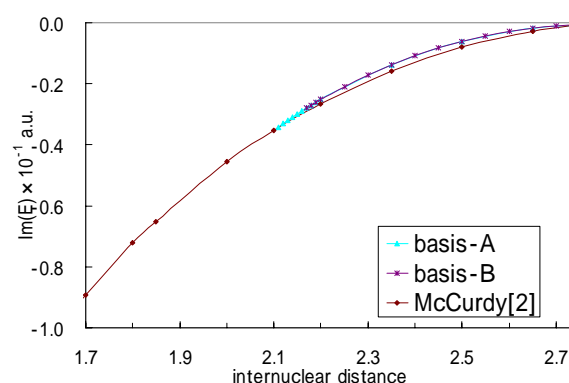


図2 H_2 の共鳴エネルギーの虚部

H_2 の shape resonance に関して、basis-A の場合、核間距離 $R=2.7\sim 2.12\text{Å}$ まで軌道指数最適化に成功し、共鳴エネルギーの実部、虚部ともにより精度で計算することができた。(図1,2) $R=2.11\text{Å}$ 以下の核間距離に関しては、複素座標変換の際の偏角 θ が、偏角の最大値である 90° 近傍になり、これ以上共鳴エネルギーの虚部が大きくなる核間距離の短い領域で共鳴エネルギーを求めることが困難である。

複素数基底関数の不足の可能性を考え、複素数基底関数3個にした basis-B で複素数基底関数の軌道指数最適化を試みたところ、3個の複素数基底関数のうち、1個は MO 係数が0になり、2個は、basis-A で軌道指数を最適化した結果と同じ軌道指数となり、実質2個の複素数基底関数の basis-A と同じ結果になった。(図1,2)

basis-A、basis-B とともに、共鳴エネルギーの虚部が比較的小さい核間距離の長い領域では、複素数基底関数の軌道指数最適化の結果、McCurdy[2]の計算と同等の結果を得ることができた。

H_2 の Feshbach resonance に関しては、現在、核間距離 $R=2.0\text{Å}$ における $^1\Sigma_g^+$ 状態の $(2p\sigma_u)^2$ 状態、 $(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$ 状態、 $R=1.4\text{Å}$ における $^1\Pi_u$ 状態の $(2p\sigma_u)(3d\pi_g)$ 状態に関して、数値微分による複素数基底関数の軌道指数最適化に成功している。(表1)

表1 H_2 (Feshbach resonance)の共鳴エネルギー

	$(2p\sigma_u)^2$		$(2p\sigma_u)(3p\sigma_u)$		$(2p\sigma_u)(3d\pi_g)$	
	R=2.0(Å)		R=2.0(Å)		R=1.4(Å)	
	E_r (eV)	Γ (eV)	E_r (eV)	Γ (eV)	E_r (eV)	Γ (eV)
This Work	5.313	1.417	9.914	0.1433	16.75	0.007898
Yabushita[4]	5.390	1.445	9.923	0.1513		
Rašeev[5]					16.77	0.007483

【参考文献】 [1] G. C. Lie et al., *J.Chem.Phys.* **60**,1275(1974).[2] C. W. McCurdy et al., *Phys.Rev.A.* **25**,2529(1982).

[3] T. H. Dunning,Jr., *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).[4]S. Yabushita and C. W. McCurdy,*J. Chem. Phys.*, **83**,3547 (1985).

[5] G. Rašeev,*J. Phys. B: At. Mol. Phys.*,**18**,423 (1985).