

## 1E10

### 原子・分子系のシュレーディンガー方程式の解法 II.

#### 一般的な complement 関数の作製法

(京大院工\*, 量化研\*\*, JST-CREST\*\*\*) ○石川 敦之\*, 中嶋 浩之\*\*,\*\*\*, 中辻 博\*\*,\*\*\*

【緒言】 中辻によって開発された Hamiltonian generated complement function (HGCF) 法 (旧名 ICI(Iterative complement interaction)法)は、ハミルトニアンから生成される関数を元にシュレーディンガー方程式の正確な解を構成する一般的な方法である[1]。我々はこれまでこの方法を数々の原子・分子のシュレーディンガー方程式に適用し、過去に例がないほど精密な解を得ることができた[2]。我々はさらに LSE(Local Schrödinger equation)法と呼ばれる手法を開発し、積分計算が困難になるような電子数の多い原子・分子系のシュレーディンガー方程式を解くことも現実的になった[3]。

上記のような手法により、一般の原子・分子のシュレーディンガー方程式を解く理論的基礎は出来上がったといえる。本発表では、原子の complement 関数を用いて分子の complement 関数を構成する FATM(From Atom To Molecule)法を中心として、分子系の complement 関数を生成するための新しい手法を報告する。

【手法】 HGCF 法においては、ある初期関数にハミルトニアンを演算することにより正確な波動関数の要素となる complement 関数が生成される。

$$\Psi_{n+1} = \Psi_n + g(\hat{H} - E)\Psi_n \quad (1)$$

ここで、 $g$  はハミルトニアンに存在する singularity を打ち消す関数である。この生成された関数を線形独立な関数に分割し、独立な変数を与える方法を FC(Free Complement)法と呼ぶ。FC 法は正確な波動関数への収束は早いものの、その自由度の多さから一般の分子系に直接適用することは容易ではない。

式(1)から明らかなように、complement 関数はハミルトニアンから生成されるが、ハミルトニアンは原子間のクーロン相互作用項などの物理・化学的な構造を持つ演算子であるため、分子のハミルトニアンは分子にとって最適な complement 関数を生成する役割を持つものと考えられる。そこで、分子系のシュレーディンガー方程式を解く際の効率的な手法として、分子の complement 関数を生成する際にその構成原子(またはフラグメント)の正確な解を利用することが考えられる。すなわち、

$$\Psi_0^{AB} = \hat{S}(\Psi^A \cdot \Psi^B), \quad \Psi_{n+1}^{AB} = \Psi_n^{AB} + g(\hat{H} - E)\Psi_n^{AB} \quad (2)$$

ここで、 $\Psi^A, \Psi^B, \Psi^{AB}$  はそれぞれ原子 A、B、分子 AB の波動関数であり、 $\hat{S}$  は  $\Psi^{AB}$  が分子における空間対称性およびスピン対称性を満たすような操作を行う演算子である。上記の手法は、まず原子の正確な波動関数を求め、これを用いて分子の波動関数を生成することから FATM(From Atom To Molecule)法と呼ぶことができる。FATM 法では原理的に解離極限を正しく記述できることが期待される。また、分子のハミルトニアンから生成される complement

関数は分子に特異的な関数であり化学結合を記述するのに適したものであると期待される。

また、式(1)において生成された complement 関数をすべて線形独立なものに分割することなく部分的に分割する手法(PC(Piecewise complement)法)では、complement 関数はより物理的に明確な意味を持ち、その次元はハミルトニアンをどのように分割するかのみ依存して系の複雑さにはよらないことから、分子系のシュレーディンガー方程式の有力な解法となりうる。

**【結果】** FATM 法による H<sub>2</sub> および LiH 分子の結合エネルギーを Table 1 に、また H<sub>2</sub> 分子のポテンシャルエネルギー曲線を Figure 1 に示す。H<sub>2</sub> 分子の初期関数は H 原子における FC-LSE 法を order=5 まで進めた complement 関数から構成されており、解離極限が正しく記述されていることが Figure 1 からわかる。また分子生成において電子の exchange のみを含めた波動関数  $\Psi_0^{AB}$  から計算される結合エネルギーは正確な値の 84 %程度であるが、分子のハミルトニアンから生成された complement 関数を含めると結合エネルギーは 98 %となった。また、初期関数に分極関数を含めた場合は H<sub>2</sub> 分子のエネルギーは正確な値をほぼ再現する結果となった。さらに、Figure 1 から分子における complement 関数は平衡核間距離付近において大きな効果を持つことが分かる。ドットは Sims-Hagstrom による非常に正確な文献値を示しているが、全領域で一致していることがわかる。

Table 1. Binding Energies of H<sub>2</sub> and LiH by FATM method.

	ICI order	Energy (au) <sup>a</sup>	Binding Energy (eV)
H <sub>2</sub>	(5,5,0)	-1.1457	3.97 (84 %)
	(5,5,1)	-1.1718	4.68 (98 %)
	(5,5,0) <sup>b</sup>	-1.1481	4.03 (85 %)
	(5,5,1) <sup>b</sup>	-1.1747	4.75 (100 %)
	Ref. [4]	-1.1745	4.75
LiH	(3,3,0)	-8.0358	1.59 (63 %)
	(3,3,1)	-8.0755	2.67 (106 %)
	Ref. [3]	-8.0706	2.52

a. R=1.401 for H<sub>2</sub>, R=3.015 for LiH.

b. Polarization functions are added.

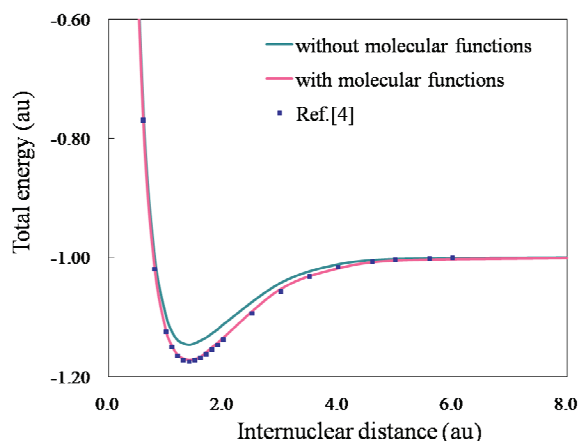


Fig.1 Potential energy curve of H<sub>2</sub> molecule calculated with the FATM method.

[1] H. Nakatsuji, J.Chem.Phys. **113**, 2949 (2000); H. Nakatsuji and E. R. Davidson, J.Chem.Phys, **115**, 2000 (2001) H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett., **93**, 030403 (2004).

[2] H. Nakashima and H. Nakatsuji, J.Chem.Phys. **127**, 224104 (2007)

[3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett., **99**, 240402 (2007)

[4] J. S. Sims and S. A. Hagstrom, J.Chem.Phys. **124**, 094101 (2006)