

ラゲール陪多項式による  $H_2^+$  の一中心展開計算と節面(中京大人工知能高等研<sup>1</sup>, 中京大名誉教授<sup>2</sup>, 中京大国際教養<sup>3</sup>, 名市大名誉教授<sup>4</sup>)秦野甯世<sup>1,2</sup>, ○山本茂義<sup>3</sup>, 舘脇洋<sup>1,4</sup>Single-center wavefunction for  $H_2^+$  expanded with associated Laguerre polynomials and its nodes(IASAI, Chukyo Univ.,<sup>1</sup> Prof. Emeritus, Chukyo Univ.,<sup>2</sup> ILS, Chukyo Univ.,<sup>3</sup> Prof. Emeritus, Nagoya City Univ.<sup>4</sup>) Yasuyo Hatano,<sup>1,2</sup> ○Shigeyoshi Yamamoto,<sup>3</sup> Hiroshi Tatewaki<sup>1,4</sup>

## 【 緒言 】

原子・分子の Hartree-Fock 計算では通常, Gauss 型関数 (GTF) や Slater 型関数による多中心展開 (LCAO) がなされるが, 本来ならば出現しないはずの節面 (人工的節面) が生じることが多い [1]. 完全規格直交系で節が生じるか否かを調べるため,  $H_2^+$  の  $1s \sigma_g$  に対し完全規格直交系 (ここではラゲール陪多項式) を用いた一中心展開法 (single-center expansion, SCE) の計算を行った.

## 【 計算法 】

$H_2^+$  の  $1s \sigma_g$  には厳密解[2]が存在する. 本計算では波動関数 (WF)  $\Psi$  を式(1)のように基底関数  $\varphi_{nlm}$  で一中心展開する.  $Y_{lm}$  は球面調和関数である.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l C_{nlm} \varphi_{nlm}(r, \theta, \phi), \quad \varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1)$$

係数  $C_{nlm}$  を変分原理によって求める.

$$\delta \int \Psi^* H \Psi dv = 0, \quad H = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{|r - R_A|} - \frac{1}{|r - R_B|} \quad (2)$$

ここで  $R_A, R_B$  は原子核  $A, B$  の位置ベクトルで, 2つの核の中点を展開中心とし, そこから 1 au の位置に核を置いた. 動径関数  $R_{nl}$  には Laguerre 型軌道関数 (LTF) を用いる.

$$R_{nl}(r) = (2z_l)^{3/2} \frac{\sqrt{(n-l-1)!}}{\sqrt{(n+l+1)!}} (2z_l r)^l L_{n-l-1}^{2l+2} (2z_l r) e^{-z_l r} \quad (3)$$

$n=1, 2, \dots, N, l=0, 1, \dots, N-1$  で展開し, 指数因子  $z_l$  は変分パラメータとして扱う.

核によるクーロンポテンシャル  $V_A$  が計算の主要部分を占める.

$$V_A(nl, n'l'; R) = \sum_{s=0}^{\min(l, l')} \frac{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}{2l+2l'-2s+1} \cdot \frac{A_{l-s} A_s A_{l'-s}}{A_{l+l'-s}} K(n, l, n', l'; s, R) \quad (4)$$

$$K(n, l, n', l'; s, R) = \int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) \frac{r_{<}^{l+l'-2s}}{r_{>}^{l+l'-2s+1}} r^2 dr, \quad A_m = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2m-1)}{m!}$$

$H_2^+$   $1s \sigma_g$  では  $m=m'=0$  である. 本計算では偶数の  $l, l'$  のみ考慮すればよい. 積分  $K$  の計算にはラゲール陪多項式の次の2通りの表式を用いた.

$$L_n^m(x) = \sum_{k=0}^n \frac{(n+m)!(-x)^k}{(n-k)!(m+k)!k!} \quad (5)$$

$$nL_n^m(x) = (2n+m-1-x)L_{n-1}^m(x) - (n+m-1)L_{n-2}^m(x), \quad L_0^m(x) = 1, \quad L_1^m(x) = m+1-x. \quad (6)$$

式(5), (6)による計算方式をそれぞれ(A), (B)と記す. 方式(A)では多倍精度演算ソフトウェア[3]を利用した. なお,  $n$ の最大値(N)=25のSCE/LTF計算[4]が過去に報告されている.

#### 【 計算結果 】

Table 1 に計算法と電子エネルギー (EE) を示す. N は  $n$  の最大値, Dimension は Hamiltonian の次元数, Digit は方式(A)における多倍精度演算の有効桁数 (10進) を示す. N<130 については指数因子を  $l$  ごとに独立に最適化 (optimization) し, N>130 では共通因子として扱った.

Table 1. Electronic energy of  $H_2^+$ .

WF	Method	N	Dimension	EE (au)	Digit	Exponent
a	SCE(A)/LTF	101	2601	-1.1026320781	120	optimization
b	SCE(A)/LTF	141	5041	-1.1026311374	240	scaling only
c	LCAO/GTF			-1.1026341100		20s 20p 20d 14f 14g [5]
d	Exact [2]			-1.1026342145		

分子軸を含む平面での WF の等高線図を Fig.1, 2 に示す. Fig.1 の WF(a)には節が無い. Fig.2 の WF(c)の計算では uncontracted GTFs[5]を用いたが, 中心から 13 au 付近と更に外側に節がある.

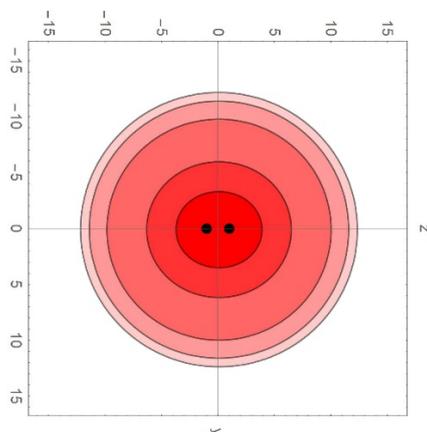


Fig.1. SCE/LTF WF(a).

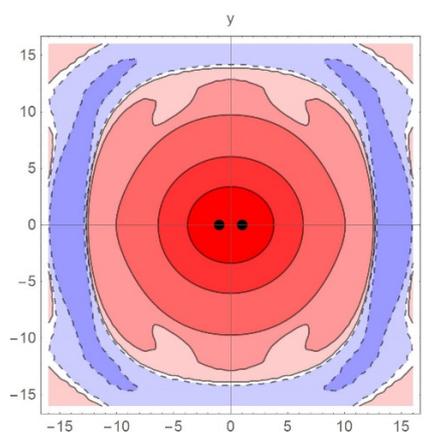


Fig.2. LCAO/GTF WF(c).

SCE/LTF では, N が大きいと, ほとんどの場合節は生じない. しかしながら, N が小さい場合 ( $\approx 6$ ), 指数因子が小さいと節が生じることがある. これは, 原子核周辺の記述が不十分なためと考えられるが, 多くの場合, 指数因子を最適化することで節を消すことができた.

#### 【 参考文献 】

- [1] N. Takeda, Y. Hatano, S. Yamamoto, H. Tatewaki, *Comp. Theor. Chem.* **1045**, 99–112 (2014).
- [2] J. M. Peek, *J. Chem. Phys.* **43**, 3004–3006 (1965).
- [3] D. M. Smith, *IEEE J. Comput. Sci. Eng.* **5**, 88–93 (2003).
- [4] H. H. Kranz, E. O. Steinborn, *Phys. Rev. A* **25**, 66–75 (1982).
- [5] H. Yamamoto, O. Matsuoka, *Bull. Univ. Electro-Comm.* **5**, 23–34 (1992).