

1G11

## 不均一な超伝導ナノ細線における

### 量子位相滑りのインスタントン解析

(京大院・理<sup>1</sup>, LPMC/ジョセフ・フーリエ大<sup>2</sup>, 筑波大院・数理物質<sup>3</sup>)

○田口真彦<sup>1</sup>, Basko Denis<sup>2</sup>, Hekking Frank<sup>2</sup>, 都倉康弘<sup>3</sup>

### Instanton analysis for quantum phase slip of inhomogeneous superconducting nanowire

(Dept. of Sci. Kyoto Univ.<sup>1</sup>, LPMC/Joseph Fourier Univ.<sup>2</sup>,

Dept. of Pure and Appl. Sci. Univ. of Tsukuba<sup>3</sup>)

○M. Taguchi<sup>1</sup>, D. Basko<sup>2</sup>, F. Hekking<sup>2</sup>, Y. Tokora<sup>3</sup>

ジョセフソン接合や超伝導ナノ細線におけるダイナミクスは、その電荷揺らぎを制御する荷電エネルギーと位相揺らぎを制御するジョセフソンエネルギーにより特徴付けられる。現在、ジョセフソン効果に双対な現象である量子位相滑り(QPS)が新奇な物理現象として注目を集め、さらには電流標準や超伝導量子ビットなどの応用面も検討されている[1, 2]。QPSでは出来るだけ電荷揺らぎを抑えることが必要であるが、そのためにはジョセフソン接合やナノ細線を含む系の抵抗あるいはインダクタンスを大きくすることが考えられる。しかしながら、抵抗を大きくすることは有限の電流状態での散逸による、系からの発熱の問題があるため、インダクタンスを制御することが有効である。しかし、ジョセフソン接合などの接合系の近くに大きなインダクタンスを実現することは難しく[3]、近年、超伝導細線やジョセフソン接合列による大きな外部インダクタンスを用いた実験が活発に行われている[4, 5, 6]。

最近我々は、[7]で扱っている均一な超伝導リングを図1のように不均一にした場合におけるジョセフソンエネルギーの繰り込みを報告した[8]。今回の発表では同様のモデルにおいて、系のダイナミクスの重要な物理量である位相滑り速度を、経路積分とインスタントンの方法を用いて解析した結果を報告する[9]。具体的には、超伝導リングのキャパシタンスとインダクタンスを周期変調した下でのポテンシャルエネルギーから、古典的に取りうる位相配置を調

べ、周期変調の相対振幅の1次の摂動論により、位相滑り速度の解析的な表式を得た。これらの結果を最近の実験[4, 5, 6]の値を用いて評価することにより、均一な超伝導リングとの違いを示し、QPSを制御するために、単一ジョセフソン接合と超伝導リングからなる超伝導システム全体の制御について議論する。

参考文献:

- [1] K. K. Likharev *et al.*, Jour. Low. Tem. Phys. 59, 347 (1985).
- [2] J. E. Mooij *et al.*, Nat. Phys. 2, 169 (2006).
- [3] W. Guichard *et al.*, Phys. Rev. B 81, 064508 (2010).
- [4] O. V. Astafiev, *et al.*, Nature 484, 7394 (2012).
- [5] J. T. Peltonen, *et al.*, Phys. Rev. B 88, 220506 (2013).
- [6] T. Weissl, *et al.*, Phys. Rev. B 91, 014507 (2015).
- [7] F. W. J. Hekking *et al.*, Phys. Rev. B 10, 6551 (1997).
- [8] M. Taguchi *et al.*, Phys. Rev. B 92, 024507 (2015).
- [9] M. Taguchi *et al.*, in preparation.

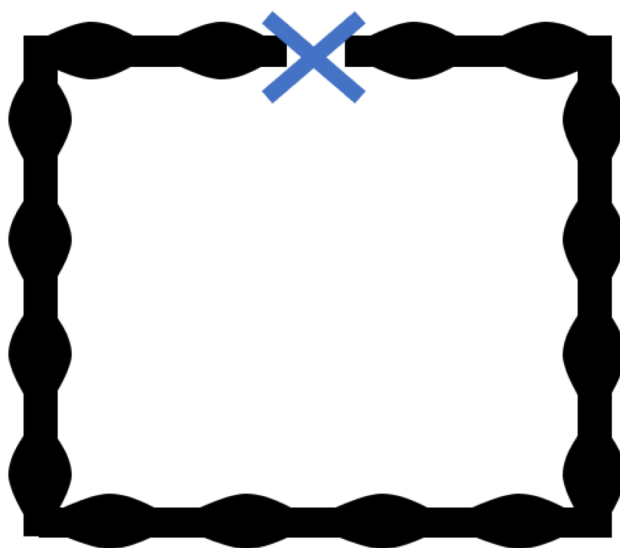


図1 : **✕**印で表される単一ジョセフソン接合が不均一な超伝導細線に接続されたモデル

## 有限温度電子液体の交換相関自由エネルギー

(神戸大学大学院システム情報学研究科) 田中 成典

### Exchange-correlation free energy of electron liquid at finite temperature

(Graduate School of System Informatics, Kobe University) Shigenori Tanaka

**【序】** ここでいう「有限温度」とは一様（ジェリウム）電子系が有限のフェルミ縮退度をもつことを表す。この系は密度  $n$ 、温度  $T$ 、スピン分極度  $\zeta$  で特徴付けられ、その組み合わせに応じて（ヘルムホルツ）自由エネルギー、ならびにそこから相互作用のないフェルミ気体の寄与を差し引いた交換相関自由エネルギーが定まる。フェルミ縮退度  $\theta = k_B T / E_F$ 、縮退電子系のクーロン結合定数  $r_s = a / a_B$ （あるいは古典極限でのクーロン結合定数  $\Gamma = e^2 / a k_B T$ ）およびスピン分極度  $\zeta$  の関数として全ての温度・密度領域（但し、流体相に限定する；  $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ ,  $k_F = (3r^2 n)^{1/3}$ ,  $a = (3/4\pi n)^{1/3}$ ,  $a_B = \hbar^2 / m e^2$ ）にわたって交換相関自由エネルギーを求めることがここでの課題である。この問題は量子統計力学の典型的な応用例と位置付けられ、ハートリー・フォック近似や乱雑位相近似（RPA）でどのようにアプローチするかは、例えば Fetter-Walecka や Mahan などの教科書に詳しく述べられている。そして、RPA による記述が不十分となる、いわゆる強相関領域（ウィグナー結晶化に近づくため「液体」状態とも呼ばれる）に対しても、積分方程式に基づく解析的手法により、概ね 1980 年代までにほぼ正確と思われる（例えば、「真の値」から 2-3% 以内の誤差）計算が実行された[1,2]。しかしながら、古典一成分プラズマ（OCP）や  $T=0$  の基底状態電子ガスとは異なり、今世紀に至るまでモンテカルロ（MC）法などによる「厳密な」シミュレーション計算はなされなかった。しかるに近年、恒星や惑星内部などの天体科学的あるいは高温高圧の極限状態実験等への関心の高まりとともに、ようやく 2013 年になって、Ceperley らのグループによって経路積分量子モンテカルロ法による 3 次元有限温度電子ガスのシミュレーションが  $\zeta=0$  の paramagnetic 状態ならびに  $\zeta=1$  の ferromagnetic 状態に対して実行された[3]。彼らが得た交換相関自由エネルギーは密度と温度の関数として解析的にフィッティングされ、いわゆる Warm dense matter (WDM) に対する有限温度密度汎関数計算を行う上での入力情報として供されている。ところがその後、彼らのシミュレーションは（特に  $r_s$  が小さい領域で）不正確（場合によっては 10% 以上の誤差）であるという指摘がなされ[4,5]、温度・密度の全領域で利用できる交換相関自由エネルギーの値については不確定の状況が続いている。そこで本研究では、かつて行われた Singwi-Tosi-Land-Sjolander (STLS) 近似[1]、Modified convolution approximation (MCA) [2]より高精度の結果が期待できる Hypernetted-chain (HNC) 近似を用いた計算を実行し、各種の量子モンテカルロ計算に対するガイドラインを与える。

**【方法】** HNC 近似は古典 OCP に適用された場合、流体相の全領域にわたって、計算機シミュレーション（MC あるいは MD）の相関関数（動径分布関数、静的構造因子）ならびに相互作用エネルギーを精度良く（例えば、後者でいうと 1% 以内の誤差）再現できることが知られている。ところが量子系を考える場合、いわゆる HNC 方程式と呼ばれる対相関関数と直接相関関数を結びつける closure 方程式はそ

のままの形では使えない。そこでここでは、この関係式の座標微分をとり、波数空間にフーリエ変換した関係式を用いる。こうすることで、HNC 方程式と等価な、静的構造因子と局所場補正関数を結びつける関係式が得られる。(この関係式はある極限で、STLS 近似あるいは Convolution approximation に帰着する。) この式と、局所場補正関数を含む密度応答関数と構造因子を結びつける揺動散逸関係式 (これは古典極限ではいわゆる Ornstein-Zernike 方程式に帰着) とを自己無撞着に解くことで、有限温度量子系に対する「HNC 近似」の解を求めることができる。古典極限では、得られる解は古典系に対する従来の HNC 近似解と同一である。有限温度量子系に対する計算では、動的構造因子から静的構造因子を求める際に周波数積分が現れるが、これは複素積分路を変更することで離散的な松原周波数上の和として効率的に求められる。この自己無撞着計算は波数空間で閉じたスキームであり、最終的な相関情報は静的構造因子の形に集約される。

**【結果と考察】** 今回の HNC 計算の精度を確かめるために、まず基底状態 ( $T=0$ ) に対して、量子 MC 計算との比較を行った。表 1 は HNC 近似で得られた交換相関エネルギー ( $e^2/a$  単位で符号を反転させたもの ;  $\zeta=0$  の paramagnetic 状態) をグリーン関数モンテカルロ (GFMC) 計算[6]、変分量子モンテカルロ (VMC) 計算[7]、拡散量子モンテカルロ (DMC) 計算[7,8]の結果と比較したものである。これを見ると、HNC 計算の結果は DMC や GFMC の結果と  $0.5 < r_s < 100$  の幅広い密度領域で良く一致 (1%程度の差) することがわかる。VMC ならびにノード固定 DMC 計算は原理的に基底状態エネルギーの上限値を与えるので、HNC 近似は真のエネルギー値をかなり精度良く再現していると考えられる。基底状態での計算に続き、有限温度  $\theta=0.2, 1, 5$  に対する計算を  $\zeta=0, 1$  の両方の場合に対して行い、結合定数に関する積分を実行して交換相関自由エネルギーに対する解析的なフィッティング表式を導出した。図 1 に  $\theta=1, \zeta=0$  の場合に HNC 近似で得られた静的構造因子の計算結果を示す。

$r_s$	VMC[7]	DMC[7]	DMC[8]	GFMC[6]	HNC
0.5			0.495		0.499
1.0	0.511	0.514	0.517	0.518	0.522
2.0	0.542	0.546	0.548	0.548	0.553
3.0	0.567	0.570	0.570		0.575
4.0	0.583	0.589			0.592
5.0	0.596	0.599	0.600	0.599	0.606
8.0	0.626	0.630			0.636
10.0	0.641	0.646	0.646	0.644	0.650
20.0			0.691	0.688	0.693
50.0				0.743	0.743
100.0				0.777	0.774

表 1 Paramagnetic state,  $\theta=0$ での (基底状態) 交換相関エネルギー ( $e^2/a$  単位で負号をとったもの)。

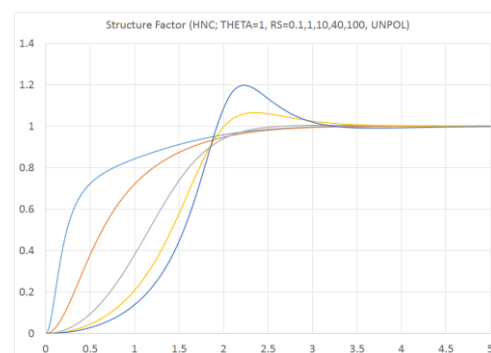


図 1 HNC 近似で求められた静的構造因子  $S(k)$  (paramagnetic state,  $\theta=1$ 。曲線は左から  $r_s = 0.1, 1, 10, 40, 100$  に対する計算値。横軸は  $k/k_F$ )。

## 【文献】

- [1] S. Tanaka and S. Ichimaru, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2278 (1986).
- [2] S. Tanaka and S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **39**, 1036 (1989).
- [3] E. W. Brown, B.K. Clark, J.L. DuBois and D.M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 146405 (2013); E.W. Brown, J.L. DuBois, M. Holzmann and D.M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **88**, 081102(R) (2013).
- [4] V.V. Karasiev, T. Sjostrom, J. Dufty and S.B. Trickey, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 076403 (2014).
- [5] T. Schoof, S. Groth, J. Vorberger and M. Bonitz, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 130402 (2015).
- [6] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [7] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994).
- [8] G.G. Spink, R.J. Needs and N.D. Drummond, *Phys. Rev. B* **88**, 085121 (2013).

## アルファ振動子の時間依存くりこみとその QED への応用：ファインマンが指摘した量子力学のミステリーの解消

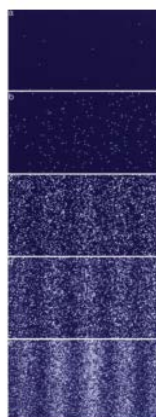
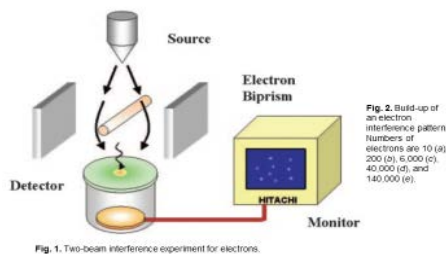
(京大院工) 立花 明知

Time-dependent renormalization of alpha-oscillators for QED: to resolve the mystery of quantum mechanics claimed by Feynman

(Kyoto Univ.) Akitomo TACHIBANA

【序】電子スピントルクの本質を QED に基づいて理論的に明らかにすることにより、化学結合を始めとする既知の化学現象を統一的に理論的に理解し、さらに進んで新しい化学現象を予言することができます[1-5]。本年度は昨年度報告したアルファ振動子理論を QED に応用し、ファインマンが彼の有名な教科書で指摘した二重スリット現象における量子力学のミステリーが解消されることを示します[6]。アルファ振動子を無限に重ね合わせて粒子描像(QED における光子, 電子, 陽電子)を表現できます。『非』保存系である QED 系に対してアルファ振動子の繰り込み定数は時々刻々  $q$ -数として表現されます。超対称性を付与した超アルファ振動子代数は重力子を与えます。アルファ振動子は、宇宙の質量とエネルギーの約 70% を占め宇宙の加速膨張の原因とされるダークエネルギーの自然な候補を与えます。

【理論】まずは図 1 をご覧ください。(株) 日立製作所基礎研究所の外村 彰 (敬称略; 以下同様) に



よって行われた実験です。2002 年に IOP 英国物理学会の会員誌である Physics World 誌の読者による投票で、「最も美しい実験」に選ばれた量子力学の「二重スリット実験 : Double slit experiment」です。この図は 2005 年に ProNAS に掲載された外村の論文からコピーしました。実験自体は 1989 年に行われました。

図 1 外村実験 A. Tonomura, "Direct observation of thitherto unobservable quantum phenomena by using electrons," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102, 14952 (2005)

検出器に到達した電子が 10 個 (a)、200 個 (b)、6,000 個 (c)、40,000 個 (d)、140,000 個 (e) の時点で検出器と反応した電子のスポットの集積データを見ると、個数が少ないと離散的にランダムなスポットが観察されるだけですが、個数が多くなるにつれて徐々に量子力学の波動関数が予言するとされる二重スリット現象の確率分布が現れてきます。

この実験では電子をいきなり多数放出させても、同様な結果が得られます。すなわち、検出器には到達した電子によるスポットで、やはり同じような濃淡の縞模様の像が描かれます。この縞模様は波の干渉縞と似ており、電子は粒子ながら波動性をも示すとされています。

ただし、これらが波の干渉縞と寸分たがわぬ像であるかどうかはまだだれも確かめたことがありません。二重スリット現象の基礎的動力学過程、すなわち、電子や光子一粒ずつが検出器のどこにたどり着くかを量子力学により時々刻々予言することはできません。その意味するところとしては、量子力学の創始者のひとりであるボーアが主唱するコペンハーゲン解釈がひろく受け入れられています。

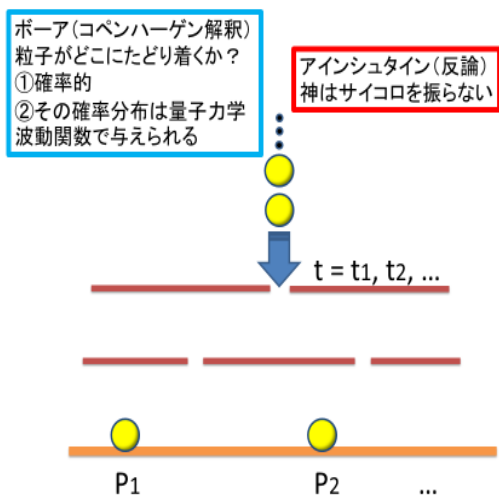


図2 ファインマン曰く『量子力学のミステリー』

私は最近、うえに示すように予知不能な『量子力学のミステリー (ファインマン曰く)』として知られる二重スリット現象は QED により時々刻々予言できる、そのカギは双対コーシー問題を解くことにあり、そのアルゴリズムがアルファ振動子理論により与えられることを発見しました。

図3に示すように、本研究の特徴、従来研究との相違等をまとめると以下ようになります。

- ・素粒子代数の数学的下部構造を与えるアルファ振動子理論を発見し、それを相対論的場の量子論のひとつである QED に応用し、QED の漸近場によらない定式化を与えた。

- ・相対論的場の量子論を採用することで量子力学ではありえなかった双対コーシー問題を解く（場と波動関数の時間発展を同時に解く）ことにより、『量子力学のミステリー』を解消した。

- ・その結果、『量子力学では予知不能とされてきた二重スリット現象は時々刻々予言できる』ことを証明した。

詳細を当日発表します。

### 参考文献

- [1] A. Tachibana, "General relativistic symmetry of electron spin torque," Journal of Mathematical Chemistry **50**, 669-688 (2012).
- [2] A. Tachibana, "Electronic Stress with Spin Vorticity," In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity, Ghosh S K & Chattaraj P K, Eds., (Taylor & Francis / CRC Press, New York, U.S.A.) 2013, Chapter 12, pp. 235-251.
- [3] A. Tachibana, "Stress Tensor of Electron as Energy Density with Spin Vorticity," J. Comput. Chem. Jpn., **13**, 18-31 (2014).
- [4] A. Tachibana, "Electronic stress tensor of chemical bond," Indian Journal of Chemistry A **53**, 1031-1035 (2014).
- [5] A. Tachibana, "General relativistic symmetry of electron spin vorticity," Journal of Mathematical Chemistry **53**, 1943-1965 (2015).
- [6] A. Tachibana, "Time-dependent renormalization of alpha-oscillators for QED," Journal of Mathematical Chemistry **54**, 661-681 (2016) ; to be published.

コペンハーゲン解釈によれば、量子力学の波動関数は確率的な現象の記述に使われる、ということになります。それに対してエヴェレットによる多世界解釈もありますが、いずれも解釈問題であり、量子力学による現象の記述の不可解さは現代においても残された課題であり続けています。

図2に示すように、アインシュタインは『神はサイコロを振らない』と主張し、うえに紹介したような量子力学の基礎的動力学過程にひそむ不完全さを指摘しました。ファインマンは彼の有名な量子力学の教科書で、これを『量子力学のミステリー』と表現しました。

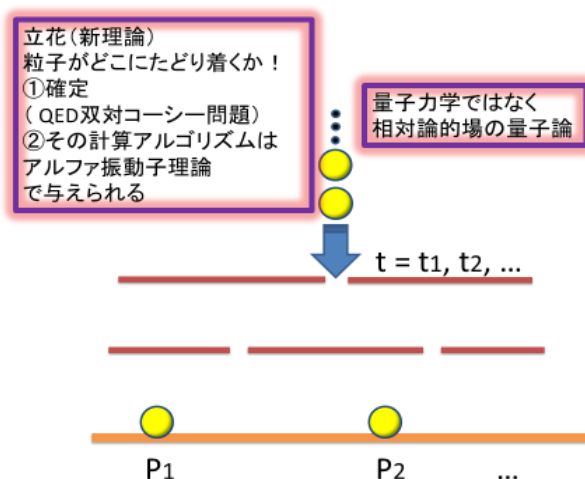


図3 二重スリット現象の量子力学ミステリーは解消

## Rigged QED に基づく物理量の時間発展計算

(京大院・工) 瀬波 大土, 築島 千馬, 立花 明知

## Computation of time evolution of observables based on Rigged QED

(Kyoto Univ.) Masato Senami, Kazuma Tsukishima, Akitomo Tachibana

場の量子論は量子力学と比べてより根源的な基礎理論として広く受け入れられている。例えば場の量子論はラムシフトや電子の磁気双極子能率の値など量子力学では説明のできない様々な現象を説明することができる。その上、場の量子論は相対論と矛盾のない量子論でもある。相対論的量子力学も知られているが、空孔理論の弱い相互作用やスカラー粒子への拡張が不可能であることから、基礎理論の観点からは相対論と無矛盾とは受け入れられていない。これらのことは場の量子論の教科書にも記載されておりすでに確立している。

それに加えて著者の一人によって、二重スリット実験の説明についても場の量子論には優位性があると指摘された。量子力学では、単にミステリーと言われ、電子が1個だけ入射する場合であっても確率的分布だけが予言され確率解釈によってのみ取り扱われていた。それとは異なり、場の量子論では原理的には、1個1個の入射ごとにどこで検出器と相互作用するか、予言することのできる理論的枠組みを有しているということである。

これらのことから量子現象を真に正しく理解するには場の量子論に基づいて調べなくてはならないと考えている。具体的な場の量子論の理論として量子電磁力学(QED)を用いる。これは値としては小さな補正としてQEDの効果を取り入れるのではなく、真に正しい物理的描像の下で量子現象を正しく理解することである。例えば、量子力学では予言すできないラムシフトが場の量子論では有限な値を持って予言するのであり、数値の大きさの問題ではなく現象を記述する能力の有無が異なるのである。

QEDを用いた、原子・分子といった束縛状態の記述は、ベーテ・サルピーターの方法やNRQED[1]、最近ではLattice QCDを用いた試みなどがありエネルギー準位の計算などで一定の成果をあげている。しかし、量子状態の時間発展計算に関しては、理論面においてすら確立した取り扱いが定まっていない。Thermo-field dynamics、2粒子既約作用やclosed time path formalismを用いる方法などいくつかの試みが行われているが、まだまだ十分な状況にはなっておらず、特に時間依存した量子系のくりこみ方法については確立した議論がない。

このような状況の中、本研究グループではRigged QED[2]に基づく量子現象の時間発展を計算するシミュレーションプログラムパッケージ、QEDynamics[3, 5, 4]を開発している。QEDynamicsは電子スピノルの記述方法により2つに分けられる。1つは4成分スピノルによるものであり[4]、もう一つは本研究で取り扱う2成分スピノルによるものである[5]。フェルミオンを2成分スピノルとして記述する表式としては、Primary Rigged QED[6]に基づいた定式化を採用している。スピン1/2を持つ粒子のローレンツ群による最小表現は2次元表現であり、本来この理論はローレンツ不変に記述することが可能である。しかし、非相対論的粒子を効果的に記述する目的から、ハミルトニアンを級数展開を利用したコーディングを進めている。量子系の時間発展についてはハイゼンベルク描像を採用している。場の量子論では演算子と状態ベクトルがあり、演算子についてはハイゼンベルク方程式に従って時間発展し、状態ベクトルは時間発展しない。しかし、状態ベクトル内のフォック基底ケットは次のように、真空と生成演算子を用いて記述される。

$$\begin{aligned} & |n_{e_1}, \dots, n_{e_n}, n_{p_1}, \dots, n_{p_n}, n_{\gamma_1}, \dots, n_{\gamma_n}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_e! n_p! n_\gamma!}} (\hat{\psi}_{e_1}^\dagger)^{n_{e_1}} \dots (\hat{\psi}_{e_n}^\dagger)^{n_{e_n}} (\hat{\psi}_{p_1}^\dagger)^{n_{p_1}} \dots (\hat{\psi}_{p_n}^\dagger)^{n_{p_n}} (\hat{A}_{\gamma_1}^{\mu_1(\dagger)})^{n_{\gamma_1}} \dots (\hat{A}_{\gamma_n}^{\mu_n(\dagger)})^{n_{\gamma_n}} |0\rangle \end{aligned}$$

この時、生成演算子が時間依存性を持っているので、状態ベクトル中のフォック基底ケットは時間発展しなくてはならないことがわかる。したがってフォック基底ケットの係数関数、波動関数、がその時間発展依存性とちょうど逆に発展することにより、状態ベクトルが時間発展しない構造となっている。したがって、演算子の時間発展と波動関数の時間発展の2つの時間発展を取り扱う必要がある。これまでの報告では演算子の時間発展を重視しており、波動関数の時間発展は取り入れず、状態ベクトルは時間発展させない初期時刻の生成演算子を用いて記述するという近似の下で時間発展計算していた。本研究では波動関数の時間発展を正しく取り扱うよう計算コードの拡張を行った。これによりコード上で任意の時刻に状態ベクトルを設定できるようになった。本研究では、状態ベクトルを異なる時刻に設定することにより、同じ状態ベクトルであっても、異なる時間発展が与えられることを示す。これは演算子の時間発展に伴いハミルトニアンが時間依存性を有しているためであり、これが量子力学における確率解釈を超えて量子論の予言を拡張していくことを期待している。

## 参考文献

- [1] W. E. Caswell, G. P. Lepage, Phys. Lett. **167B**, 437 (1986).
- [2] A. Tachibana: in *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, ed. E. J. Brändas and E. S. Kryachko (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003) Vol. 2, p. 211; A. Tachibana, J. Mol. Modelling **11**, 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010); J. Math. Chem. **50**, 669 (2012).
- [3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana, (<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>)
- [4] K. Ichikawa, M. Fukuda, A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013).
- [5] M. Senami, T. Miyazato, S. Takada, Y. Ikeda, A. Tachibana, J. Phys. Conf. Ser. **454**, 012052 (2013); M. Senami, Y. Ogiso, T. Miyazato, F. Yoshino, Y. Ikeda, A. Tachibana, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn **38**[4], 535 (2013); M. Senami, S. Takada, A. Tachibana, JPS Conf. Proc. **1**, 016014 (2014).
- [6] A. Tachibana, *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, ed. S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj (CRC Press, Florida, 2013) p. 235.



## QED の実時間シミュレーションにおける演算子期待値の時間発展と thermalization

(京大院工) ○市川 和秀, 立花 明知

### Time evolution of the expectation value of the operators and thermalization in the real-time simulation of QED

(Kyoto University) ○Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana

原子・分子系を従来の量子力学の枠内で扱う方法によると、波動関数の確率解釈を必要とし、時間平均された描像しか得ることができない。時間および空間分解されたクリアな描像を得るためには、場の量子論に基づいて、場の演算子の時間発展を時々刻々と求める必要がある。原子・分子系を扱うために必要な場の量子論は Rigged QED (Quantum Electrodynamics, 量子電磁力学) [1] であり、電子と原子核がそれぞれ Dirac 場と Schrödinger 場の演算子で表され、それら荷電粒子間の相互作用は  $U(1)$  ゲージ場である光子が媒介している。相互作用の形はゲージ不変性から決められている。

場の量子論である QED は、従来より共変摂動論による解法が完成しているが、これは無限の過去 (in 状態) と無限の未来 (out 状態) の間の遷移しか知ることができず、演算子期待値の時間発展を時々刻々と求めるには不十分で、非摂動的な方法の開発が必要である。特に、場の理論である QED のハミルトニアンは時間に依存し、演算子と状態ケット (波動関数) のそれぞれの時間発展を考慮する手法が必要である。このような QED における「双対コーシー問題」[2,3] を扱うには、QED の正準変数から構成されるある物理量演算子  $\hat{F}(t)$  の期待値の時間発展を

$$\langle \tilde{\hat{F}}(t) \rangle_{\alpha_i, t_i} = \frac{H \langle \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) | \hat{F}^{(H)}(t, t_i) | \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) \rangle_H}{H \langle \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) | \tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t) \rangle_H}, \quad (1)$$

と計算する必要がある [3]。ここで、 $\alpha_i, t_i$  は、状態ケットが時刻  $t_i$  において設定されたある事象  $\alpha_i$  についてのものであることを示している。チルダは、状態ケットが時間に依存して繰り込まれた場の演算子で構成されたものであることを示している。添え字  $H$  は、ハイゼンベルク描像であることを示し、 $t_i$  から  $t$  への時間推進演算子  $\hat{U}(t, t_i)$  を用いて  $\hat{F}^{(H)}(t, t_i) = \hat{U}(t, t_i) \hat{F}(t) \hat{U}(t, t_i)$  である。この  $\hat{U}(t, t_i)$  は、演算子の時間順序積を表す  $T$  を用いて  $\hat{U}(t, t_i) = T e^{\frac{1}{i\hbar} \int_{t_i}^t dt' \hat{H}_{\text{QED}}(t')}$  と表され、ここで  $\hat{H}_{\text{QED}}(t)$  は QED のハミルトニアン演算子であり、上で述べたように時間に依存する。状態ケットについては、 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(\alpha_i, t_i; t)\rangle_H = 0$  であり、波動関数と基底ケットの時間変化が互いに打ち消し合う描像である。QED のような相互作用する場の量子論において、well-defined な基底ケットを定義し、時間依存する繰り込みの処方を与えることは容易ではないが、文献 [3] において「 $\alpha$  振動子」を用いた理論が提案されている。この方法は現段階ではそのまま数値計算に適用することが難しいため、本発表では先行研究 [1,4-7] に引き続き、場の演算子に基づいて定式化を行う。特に、QED 演算子を場の方程式と矛盾がないように構成する操作である thermalization、QED ハミルトニアン演算子の時間発展、QED の演算子期待値の時間発展がどのように計算されるかを現状採用している仮定とともに述べる。

QED では電子と陽電子は 4 成分ディラック場演算子  $\hat{\psi}(ct, \vec{r})$ 、光子はゲージ対称性を持つベクトル場演算子  $\hat{A}(ct, \vec{r})$  で表される (クーロゲージ  $\vec{\nabla} \cdot \hat{A}(x) = 0$  を用いる)。以下、時空座標を  $x = (ct, \vec{r})$  と表す。電磁気学の単位系はガウス単位系を用い、 $\hbar$  は換算プランク定数、 $c$  は真空中の光速、 $e$  は電子電荷の大きさ ( $e$  は正)、 $m_e$  は電子質量を表す。 $\gamma^\mu$  はガンマ行列である。QED のハミルトニアン演算子は、 $\hat{H}_{\text{QED}} = \int d^3\vec{r} : \hat{H}_{\text{QED}}(x) :$  と書けるが、ここで、 $::$  は  $c$  数の無限大を無視するという正規積を表し、ハミルトニアン密度演算子は、

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{QED}}(x) = & \frac{1}{8\pi} \hat{E}_T^2(x) + \frac{1}{8\pi} (\vec{\nabla} \times \hat{A}(x))^2 - \frac{1}{c} \hat{j}_e(x) \cdot \hat{A}(x) + \frac{1}{2c} \hat{j}_{e0}(x) \hat{A}_0(x) \\ & - i\hbar c \hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \gamma^k \partial_k \hat{\psi}(x) + m_e c^2 \hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \hat{\psi}(x) \end{aligned} \quad (2)$$

である。ここで電子電荷密度演算子  $\hat{\rho}_e(x) = \hat{j}_{e0}(x)/c = Z_e e \hat{\psi}^\dagger(x) \gamma^0 \hat{\psi}(x)$  および電子電流密度演算子  $\hat{j}_e(x) = Z_e e c \hat{\psi}^\dagger(x) \vec{\gamma} \hat{\psi}(x)$  で、 $Z_e = -1$  である。電場横成分は  $\hat{E}_T(x) = -\frac{1}{c} \hat{A}(x) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \hat{A}(x)}{\partial t}$  である。

本発表では、光子場を積分形で表すことにする [5, 7]。具体的な形は、 $\hat{A}(ct, \vec{r}) = \hat{A}_{\text{rad}}(ct, \vec{r}) + \hat{A}_A(ct, \vec{r})$  のように自由輻射場と遅延ポテンシャル項に分けられ、それぞれ

$$\begin{aligned} \hat{A}_{\text{rad}}^k(\vec{r}) &= \frac{\sqrt{4\pi\hbar^2 c}}{\sqrt{(2\pi\hbar)^3}} \sum_{\sigma=\pm 1} \int \frac{d^3\vec{p}}{\sqrt{2p^0}} \left[ \hat{a}_{\vec{p},\sigma} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} e^{-icp^0 t/\hbar} + \hat{a}_{\vec{p},\sigma}^\dagger e^{*i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} e^{icp^0 t/\hbar} \right] \\ \hat{A}_A(ct, \vec{r}) &= \frac{1}{c^2\pi} \int_{t_0}^t du' \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int d^3\vec{s} \hat{j}_T(cu', \vec{s}) \exp\left(i\alpha \left( (u' - t)^2 - \frac{(\vec{r} - \vec{s})^2}{c^2} \right)\right) \end{aligned} \quad (3)$$

と表される。ここで、 $\hat{a}_{\vec{p},\sigma}$  は光子の消滅演算子、 $\vec{p}$  は光子運動量、 $\sigma$  は左右の円偏光を表し、 $e^k$  は偏光ベクトル、 $\hat{j}_T$  は電流演算子の横成分 ( $\text{div} \hat{j}_T(\vec{r}) = 0$ ) である。 $\hat{A}(ct, \vec{r})$  および  $\hat{j}_e(x)$  の時間発展を計算し、thermalization の指標とする。

## 参考文献

- [1] A. Tachibana, Field Energy Density In Chemical Reaction Systems. In *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, E. J. Brändas and E. S. Kryachko Eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003), Vol. II, pp 211-239.
- [2] A. Tachibana, J. Math. Chem. **53**, 1943 (2015).
- [3] A. Tachibana, J. Math. Chem. **54**, 661 (2016).
- [4] *QEDynamics*, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana  
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [5] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In *Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry*, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp 235-251
- [6] K. Ichikawa, M. Fukuda and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **113**, 190 (2013); **114**, 1567 (2014).
- [7] M. Fukuda, K. Naito, K. Ichikawa, and A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. **116**, 932 (2016).

## 1G16 水素原子の Dirac 方程式を Foldy-Wouthuysen 変換を用いて

解く試みにおいて陽子由来の Vector Potential を考慮すると

き現れる発散積分についての考察 (所属なし) 石田和弘

Divergent integral arising in solving the hydrogen-atom Dirac-equation with including the vector potential of the proton source by using the Foldy-Wouthuysen transformation

(No affiliation) Kazuhiro Ishida

INTRODUCTION: Recently, Sun et al. [1] pointed out that the Dirac equation for the hydrogen atom is gauge invariant if the vector potential of the proton source is included. Thus the Dirac equation should be read as

$$(c\vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} + \beta mc^2 - eV)\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

where  $\vec{\pi} = \vec{p} + e\vec{A}$ ,  $\vec{A} = \frac{1}{c^2} \vec{\mu} \times \frac{\vec{r}}{r^3}$ ,  $\vec{\mu}$  is the magnetic momentum of the proton and  $-eV$  is the scalar potential by the proton. However, the gauge invariant Dirac equation has not been rigorously solved yet. Recently, Fukui et al. [2] tried that to solve the gauge invariant Dirac equation with using the Foldy-Wouthuysen transformation. However, it appears a divergent integral in their article, although they calculate it by the integration by part. However, mathematically speaking, their integration by part is not valid. The obtained value by them is just the finite part of the divergent integral. They calculated the shielding constant of the NMR spectroscopy with no singular results. So which may we use the finite part of the divergent integral or not? Such is the motivation of the present research.

DIVERGENT INTEGRAL: Fukui et al. [2] calculate the divergent integral by doing the integration by part, as given by

$$\int d\vec{r} \exp(-\alpha_1 r^2) \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \frac{\mu_x y - \mu_y x}{r^3} \exp(-\alpha_2 r^2) \quad (2-1)$$

$$= -\int d\vec{r} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \exp(-\alpha_1 r^2) \right] \frac{1}{r} \frac{\mu_x y - \mu_y x}{r^3} \exp(-\alpha_2 r^2) \quad (2-2)$$

Mathematically speaking, the integral (2-1) is divergent in the meaning of the Riemann integral, but integral (2-2) is convergent in the same meaning so that the above derivation is not valid.

FOLDY-WOUTHUYSEN TRANSFORMATION: Applying the Foldy-Wouthuysen

transformation to the Dirac equation, we have the Hamiltonian  $h_+$  which is too much complicated to write down here, so we show only one term among the total Hamiltonian (given by Fukui et al. [2]), which is given by

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} V \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi} = \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + e\vec{A}) V \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} + e\vec{A}) \quad (3-1)$$

where  $\vec{\sigma}$  is the Pauli spin matrix and the momentum  $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ . Applying the usual formula for the Pauli spin matrix to (3-1), we have the term given by

$$i\vec{\sigma} \cdot (-i\nabla \times Ve\vec{A}) \quad (3-2)$$

Thus we need the matrix element of  $\nabla \times V\vec{A}$ , which is divergent, as shown previously.

Of course, such is convergent for each of the finite nucleus models.

**RESULTS:** We calculate each matrix element over the 1s Slater-type orbital (STO) and over the 1s Non-integer n STO (NInSTO) of the hydrogen atom for the point charge nucleus and for several finite nucleus models (Spherical shell charge density distribution (CDD), Homogeneous CDD, and Gaussian CDD).

**TABLE I.** The comparison of the value of the matrix element,  $\langle 1s | (\nabla \times V\vec{A})_z | 1s \rangle$ , over the 1s STO with that over the 1s NInSTO for several finite nucleus models. The value is except for  $\mu_z / c^2 = 0.8099702(-7) \sigma_{p_z} / 2$ , where  $\sigma_{p_z}$  is the Pauli spin matrix of the proton.

Finite nucleus model	1s STO	1s NInSTO
Point charge	$\infty$	50077.64
Spherical Shell CDD (SSCDD)	100335.48	100389.12
Homogeneous CDD (HCDD)	-24.80.	-26.88
Gaussian CDD (GCDD)	-25.53	-31.40

$$1s \text{ STO} = \frac{\zeta^{3/2}}{\pi} \exp(-\zeta r); \quad 1s \text{ NInSTO} = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2\nu+1}}{4\pi \Gamma(2\nu+1)}} r^{\nu-1} \exp(-\zeta r); \quad \zeta = 1;$$

$$\nu = \sqrt{1 - (1/c^2)} = 0.99997337; \quad c = 137.035999139$$

The other results, all discussions, and the conclusion as the use of the Gaussian-type orbital is doubtful in the relativistic calculations will be shown at September.

[1] W-M Sun, X-S Chen, X-F Lu, and F Wang, Phys. Rev. A82, 012107 (2010)

[2] H. Fukui, et al. Mol. Phys. 102, 641-648 (2004)

## 複素 GTO 基底関数を用いた光イオン化微分断面積の計算手法の検討

(慶大院理工) ○松崎黎、藪下聡

## Consideration of calculation method for photoionization differential cross sections with complex GTO basis

(Keio University) ○Rei Matsuzaki, Satoshi Yabushita

[序] 光イオン化断面積に代表される分子の電子連続状態に関わる物理量の第一原理計算は、束縛状態の計算に比べ発展段階にある。一般の分子に適用可能で、電子相関を含み、光イオン化全断面積だけでなく光イオン化微分断面積まで評価できる計算手法の開発が望まれる。光イオン化を含む半衝突過程を扱う方法として、シュレーディンガー方程式に非斉次項を加えた driven 型シュレーディンガー方程式を外向波境界条件の下で解く一連の手法が知られている。複素基底関数法[1]もそのような手法の一つとみなすことが出来る。これまで分子系に対しては、基底関数として、複素数の軌道指数を持つ GTO (複素 GTO) が用いられてきた。複素 GTO を使うことの利点は、通常の量子化学計算とほぼ同じ手法で光イオン化断面積が計算可能なことである。この手法とその変分的安定性を利用して、共鳴エネルギーの幅や光イオン化全断面積の計算がなされてきたが、波動関数の計算精度に関してはほとんど議論されておらず、その結果、光イオン化微分断面積の計算はほとんどなされていない[2]。本研究では、一般の分子に対して光イオン化微分断面積まで計算可能な手法を確立することを目的として、

(I) driven 型シュレーディンガー方程式の解を効率よく与える複素 GTO セット

(II) 複素 GTO のみを用いた光イオン化微分断面積計算手法

の二点を検討した。

[方法 I] 束縛始状態  $\Phi_i$  の光イオン化に対する一次摂動波動関数  $\Psi^{(1)}$  は以下の driven 型シュレーディンガー方程式

$$(E_{\mathbf{k}} - H) \Psi^{(1)} = \mu \Phi_i \quad (1)$$

と外向波境界条件を満たす。相互作用領域における  $\Psi^{(1)}$  の振舞いは分子系に強く依存するため、この部分を表現するのに even-tempered の実数 GTO を用いた。  $\Psi^{(1)}$  は相互作用領域の外では外向波境界条件を満たすクーロン波になる。そこでこの部分は複素 GTO の軌道指数を外向波クーロン関数にフィットすることで決定した。フィッティングには Huzinaga の方法[2]を複素 GTO に拡張して行った。

[計算 I] このように決定した 15 個の実数 GTO と  $E=0.5$  Hartree のクーロン関数にフィットした 5 個の複素 GTO を使い、基底状態の水素原子の  $\omega=1.0$  Hartree ( $E=0.5$  Hartree) の光イオン化に対して、(1) 式の  $\Psi^{(1)}$  を複素基底関数法で計算した。図 1 はこの計算結果をグリッド法による数値解と比較したものである。GTO による計算結果が 15bohr 程度まで正確であることがわかる。

[方法 II] ハミルトニアンを分割し、 $H = H_0 + V$  と表現する。  $H_0$  は運動エネルギーと単純な遠距離相互作用、例えば点電荷のポテンシャルを含み、  $H_0$  の連続状態  $\phi_{\mathbf{k}}^0$  に対する位相シフトは既知あるいは容易に計算できるとする。また  $V$  は  $H_0$  以外の複雑な近距離相互作用を表現するものとする。光イオン化微分断面積は、双極子近似の下で、束縛始状態  $\Phi_i$  から  $H$  の連続終状態  $\Phi_{\mathbf{k}}^-$  への遷移モーメント  $[D_{ki} = \langle \Phi_{\mathbf{k}}^- | \mu | \Phi_i \rangle]$  により計算される。  $\Phi_{\mathbf{k}}^-$  に対して Lippmann-Schwinger 方程式を適用すると

$$D_{\mathbf{k}i} = \left\langle \phi_{\mathbf{k}}^{0-} \left| \mu \Phi_i + V \Psi^{(1)} \right. \right\rangle \quad (2)$$

と変形される[3]。この変形により複素基底関数法で直接計算が困難な  $\Phi_{\mathbf{k}}^-$  の代わりに、 $H_0$  の固有連続状態で位相シフトが既知の  $\phi_{\mathbf{k}}^{0-}$  と、driven 型シュレーディンガー方程式の解  $\Psi^{(1)}$  を用いて遷移モーメントが計算できる。[計算 I] より  $\Psi^{(1)}$  は複素 GTO を使って相互作用領域で精度よく計算できることがわかっているので、0 次の連続状態  $\phi_{\mathbf{k}}^{0-}$  が複素 GTO で計算できれば、複素 GTO のみを用いた遷移モーメントの計算が可能になる。この目的のために、driven 型シュレーディンガー方程式の解の虚部が連続状態の正則解であること[4, 5]を利用する。まず各部分波の driven 型シュレーディンガー方程式

$$(E_{\mathbf{k}} - H_0)\psi_{lm}^0 = \chi(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3)$$

を用意する。非斉次項の動径成分  $\chi$  は任意の分子領域に有意の値を持つ実関数とする。式(3)の両辺の虚部を取ると、非斉次項の寄与は0になり、 $\text{Im}\psi_{lm}^0$  は  $H_0$  の連続固有関数すなわち、 $\phi_{\mathbf{k}}^{0-}$  の  $(l, m)$  部分波成分に比例することがわかる。その比例定数は容易に計算でき、結局  $D_{\mathbf{k}i}$  は次式で与えられる。

$$D_{\mathbf{k}i} = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sum_{lm} \frac{i^{-l} e^{im\eta} \left\langle \text{Im}\psi_{lm}^0 \left| \mu \Phi_i + V \Psi^{(1)} \right. \right\rangle}{\sqrt{-\text{Im} \langle \psi_{lm}^0 | \chi \rangle}} Y_{lm}(\mathbf{k}) \quad (4)$$

$\eta_i$  は  $\phi_{\mathbf{k}}^{0-}$  に対する位相シフトであるが、先に述べたように既知あるいは容易に計算できる。以上のようにハミルトニアンを分割を利用して遷移モーメントが driven 型シュレーディンガー方程式の解 ( $\Psi^{(1)}, \psi_{lm}^0$ ) で表現できた。これらの  $\Psi^{(1)}, \psi_{lm}^0$  を複素基底関数法で評価することで、遷移モーメントが計算できる。I の計算結果から明らかのように複素 GTO により波動関数が精度よく計算できるのは相互作用領域に限定されるが、式(4)は波動関数の相互作用領域のふるまいのみを必要とするので、複素 GTO で精度よく計算できると予想できる。

[計算 II] 式(4)を検証するため、I で作成した複素 GTO セットを用いて、基底状態の水素原子の光イオン化に、多電子系における典型的な短距離ポテンシャルとして  $V(r) = -\exp[-r]$  を加えたモデルに対して計算した。図2は用いた実数 GTO の数を 10, 15, 20 と変更しながら式(4)の偏角から計算した位相シフトと、そのグリッド法による数値的に正確な解との比較である。用いた複素 GTO は  $E=0.5$  Hartree におけるフィッティングの結果であるが、実数 GTO を増やすことでほかのエネルギー領域に対しても正しく遷移モーメントが計算できていることがわかる。

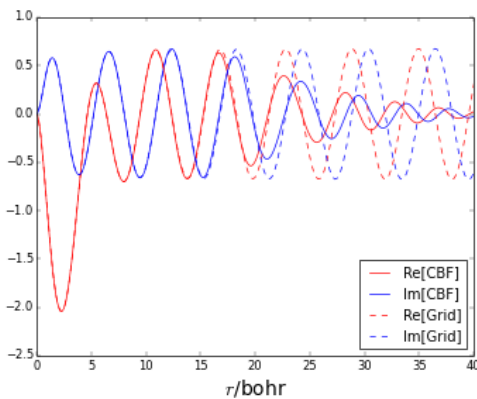


図1.  $\Psi^{(1)}$  の cGTO による計算結果(CBF)とグリッド法による計算結果の比較

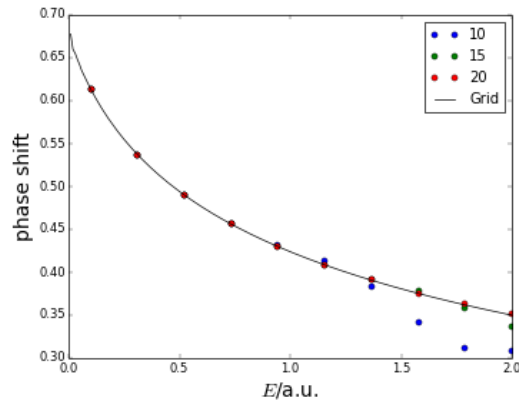


図2. 位相シフトの GTO による計算結果と数値解

- [参考文献] [1]T.N.Rescigno *et.al.* PRA **12**, 522 (1975)[2]C.W.McCurdy *et.al.* PRA **35**, 657(1987)  
[3]S.Singer, *et.al.* JCP **77**, 1942 (1982)[4]K.Takatsuka, *et.al.* JCP **74**, 5718 (1981)  
[5]C.W.McCurdy, *et.al.* PRA **57**, 3511 (1998)[6]S.Huzinaga, *et.al.* JCP **42**, 1293 (1965)

## 可積分完員関数による FC-VB 法

(量子化学研究協会) ○黒川 悠索, 中辻 博

## FC-VB method with integrable complement functions

(QCRI) ○Yusaku I. Kurokawa, Hiroshi Nakatsuji

【緒言】化学現象はシュレーディンガー方程式の解によって記述されるため、これを正確に解くことは量子化学における最重要テーマの一つである。一般の原子・分子に対するシュレーディンガー方程式を正確に解くための理論として、Free Complement (自由完員関数)法が中辻によって提案されている[1-3]。本理論は、まず任意の初期関数 $\psi^{(0)}$ に対し  $g$  関数及び Hamiltonian を  $\psi^{(n)} \equiv [1 + C_{n-1}g(H - E_{n-1})]\psi^{(n-1)}$  に従って  $n$  回作用させ完員関数系 $\{\phi_i\}$ を生成する。ここで右辺を展開した時に含まれる線形独立な関数を選び完員関数とする。その個数を  $M^{(n)}$ とする。こうして得られる完員関数の線形結合  $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$  をとり、order= $n$  の FC 波動関数  $\psi^{(n)}$  が得られる。係数 $\{C_i\}$ の決定方法としては変分法 (FC-VP 法) [1-3]とサンプリング法(FC-LSE

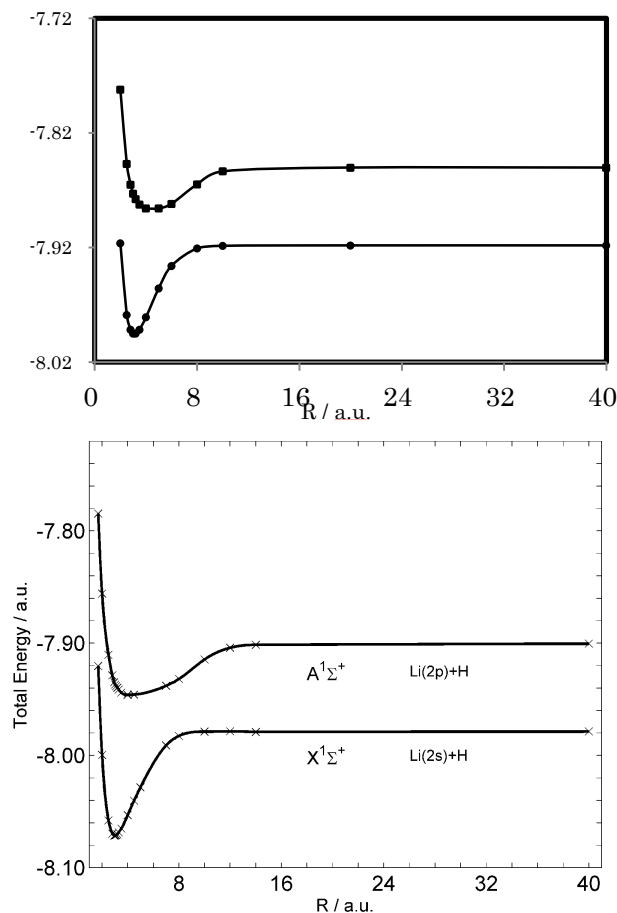


図 1. LiH の基底・励起状態のポテンシャルカーブ。(上) FC-VB 法(本方法), (下)FC-LSE 法による超精密計算 [A. Bande, H. Nakashima, H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 496 (2010) 347]

法) [3, 6, 7, 8]の二つが提案されているが、いずれの方法でも order  $n$  が十分に大きいと FC 波動関数は正確な波動関数に収束する。変分法を用いた場合、非常に高精度にエネルギーが求まり、これまで He 原子や水素分子などに適用され、世界で最も精密な値が得られてきた[4, 5]。しかし、一般に完員関数には電子間距離  $r_{ij}$  を露わに含んだ積分困難な関数が含まれるため、変分法を適用できる系は、小さな系に限られてきた。

【方法と結果】本研究では、完員関数を定義に基づき生成するが、その中で積分計算できる完員関数のみを用いて変分計算を行う。このことにより、基底・励起状態に適用可能で、高速に計算でき、大きな系にも適用できる変分的な計算方法の構築を目指した。本研究を通し、初期関数は Valence Bond (VB) 型波動関数を用い、それを構成する軌道は 1 中心の原子軌道(又はその線形結合)とした。一般に MO 法では軌道が分子全体に delocalize しており、こ

表 1 FC-VB 法によって計算された基底・励起状態の LiH 分子のプロパティ

	Ground state			Excited state		
	FC-VB	FC-LSE <sup>a</sup>	Exp.	FC-VB	FC-LSE <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
Req (bohr)	3.117	3.013	3.015 <sup>b</sup>	4.50	5.173	4.906
De (kcal/mol)	48.16	58.09	57.95 <sup>b</sup>	22.34	24.80	24.80
Force Const. (N/m)	73.5	123.3	102.6 <sup>c</sup>			

[a] A. Bande, H. Nakashima, H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 496 (2010) 347–350

[b] W.C. Stwalley, W.T. Zemke, J. Phys. Rev. Data 22 (1993) 87

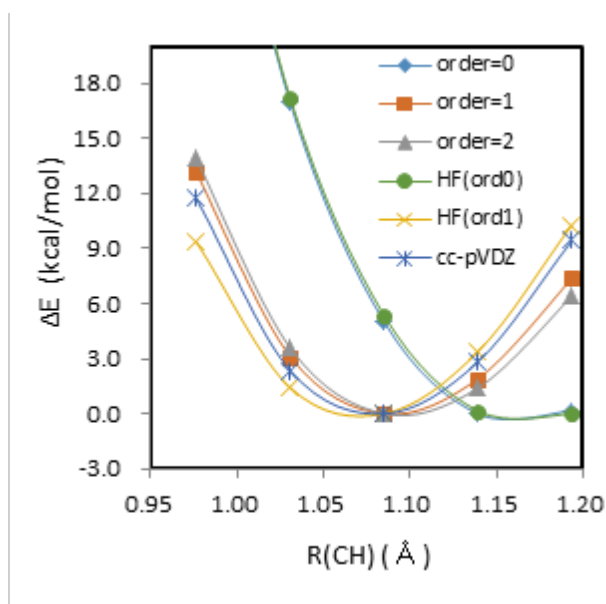


図 2 FC-VB 法及び HF 法によって得られた CH<sub>2</sub> 分子の対称伸縮ポテンシャルカーブ。

では、in-out correlation の効果を取り込んだ Slater 型の軌道を用い軌道指数を最適化した。また、 $\sigma_h$  軌道は混成軌道の形  $\sigma_h = c_1s + c_2p_x + c_3p_y$  とし、その線形結合係数は構造ごとに最適化した。Order=0 ではほとんど安定構造は得られていないが、order=2 では  $R=1.097 \text{ \AA}$  となり、実験値 ( $R=1.085 \text{ \AA}$ ) と近い安定構造が得られた。この方法の詳しい内容や他の分子に適用した結果は当日発表する。

**Acknowledgement:** 本研究は、分子科学研究所、東工大 TSUBAME グランドチャレンジ、及び「京」の計算機を用いて行った。深く感謝いたします。

**Reference:**

[1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **113**, 2949 (2000), [2] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93**, 030403 (2004); H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **72**, 062110 (2005) [3] H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., **45**, 1480 (2012). [4] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Rev. A, **72**, 062502 (2005). [5] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4486-4494 (2008). [6] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 240402 (2007). [7] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys., **142**, 084117 (2015). [8] H. Nakatsuji and H. Nakashima, J. Chem. Phys. **142**, 194101 (2015).

のことによるいくつかの問題点が知られている。

図 1 に示したのは本方法を LiH に適用して得られたポテンシャルカーブである。初期関数は、 $\psi_0 = \hat{A}[1s^2(2s\ H1s)] + \hat{A}[1s^2(2pz\ H1s)]$  とこれらの項に対するイオン項 ( $\text{Li}^+\text{H}$  と  $\text{Li}^+\text{H}^-$ ) を含めたものとした。これにより、基底・励起状態とも正しい原子状態に解離している。基底状態の平行核間距離は、実験値は  $R=3.015\text{au}$  に対し、本方法では  $R=3.117\text{au}$  とほぼ正しく求めることができた。表 1 にこれらのプロパティをまとめた。

図 2 に示したのは、CH<sub>2</sub> 分子のポテンシャルカーブである。初期関数は  $\psi_0 = A[(1s1s')^2(\sigma_{h1}H_1)^2(\sigma_{h2}H_2)^2(\sigma_3)^1(\pi_z)^1]$  とした。ここで、C 原子の 1s 電子につい