

Solving the BO and Non-BO Schrödinger equations of small molecules by the free complement method

(Quantum Chemistry Research Institute) Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji

1. 緒言

電子と原子核の運動を分離する Born-Oppenheimer (BO) 近似は、原子・分子の運動を記述する非常に良い近似であり、通常の化学研究では暗黙に課される仮定である。また、BO 近似には、化学反応の理解に欠かせない”ポテンシャルカーブ”の概念がある。一方、電子と共に原子核の運動も量子的に扱う Non-Born-Oppenheimer (Non-BO) 計算は、電子、振動、回転、スピンのすべての運動が量子的に取り込まれた解を創出する。特に、極低温下で水素やその同位体が反応の主役である宇宙星間分子や、水素結合を扱う生体化学の研究に重要である。しかし、従来の量子化学では、電子と原子核の運動を同時に記述することが困難であること、Non-BO ではポテンシャルカーブの概念が損なわれると考えられてきたことから、実用的な Non-BO 計算はほとんど行われていない。

本研究では、シュレーディンガー方程式の正確な解法として提案された自由完員関数法 (Free Complement (FC) 法) [1]に基づき、正確な Non-BO 計算理論の構築と小さな分子への応用を行う[2,3]。FC 法は、ハミルトニアン自身が Non-BO に最適な関数群を自動的に生成するという重要な特徴がある。また、積分計算を要さない Local Schrödinger Equation (LSE) 法を用いれば、一般分子への適用も原理的に可能である[4,5]。

2. FC-LSE 法による小さな分子の Non-BO 計算

表 1 に、 H_2 分子とその同位体(μ はミューオン、質量は H の約 1/9), HeH^+ , LiH 分子の FC-LSE 法による Non-BO 計算の結果(各電子状態の振動・回転基底状態)

表 1. H_2 分子とその同位体, HeH^+ , LiH 分子の Non-BO 計算^a

	電子基底状態			電子励起状態 ^b
	エネルギー (a.u.)	ΔE (a.u.) ^c	Ref. [6-9]	エネルギー (a.u.)
H_2	-1.164 029 84	-4.81×10^{-6}	-1.164 025 030 84	-0.712 335 60
HD	-1.165 440 95	3.09×10^{-5}	-1.165 471 922 0	-0.712 993 45
HT	-1.165 961 50	-	-	-0.713 299 08
$H\mu$	-1.150 180 47	-	-	-0.704 287 23
HeH^+	-2.971 084 594 0	-6.13×10^{-6}	-2.971 078 463 6	-1.971 056 055
LiH	-8.065 903 65	5.34×10^{-4}	-8.066 437 1	-7.944 307 21

を示す。これらは、^a H_2 : $n=4$, $HD, HT, H\mu$: $n=3$, HeH^+ : $n=4$, LiH : $n=2$, ^b $1^1\Sigma_g$ と対応, ^c Ref. との差 初歩的な計算だが、Adamowicz, Bubin らによる精密計算とよく一致している。また、文献にはほとんど報告のない Non-BO 計算における電子励起状態も得られている。

3. Non-BO 計算における電子励起・共鳴状態

Non-BO 計算における電子励起状態は、電子基底状態の連続状態に埋もれており、厳密には共鳴状態とみなせる。本研究では、共鳴状態を求める方法の 1 つとして知られている複素座標変換法を Non-BO 計算に適用した。この方法により、連続状態に埋もれた物理的な電子励起状態を識別でき、また、核と電子の相互作用により Non-BO で初めて現れる共鳴状態を見つけられる可能性がある。図 1 は、 H_2^+ とその同位体の複素数固有値のプロットを示している。 H_2^+ では、電子基底・励起状態の間に、電子-原子核の運動の量子化に由来する共鳴状態を見つけた[3]。 D_2^+ , T_2^+ で

は、この状態の共鳴幅が大きく、 H_2^+ よりも寿命が短いことが分かった。また、質量が H の 1/9 ほどのミューオンから成る μ_2^+ では、この共鳴状態が存在しなかった。これは、 μ 核が軽すぎるため、電子をトラップできないためだと考えられる。

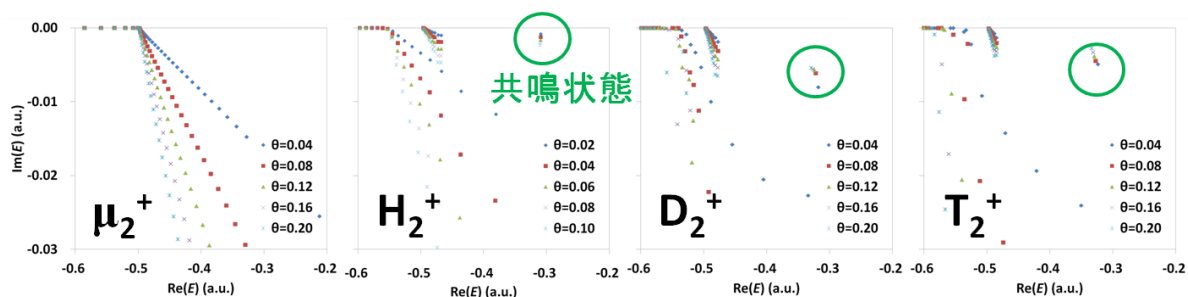


図 1. H_2^+ とその同位体の複素数固有値のプロット

4. 同位体効果を含む Non-BO 解析的ポテンシャルカーブ

BO 近似のポテンシャルカーブは、与えられた原子核座標上のみで得られる離散的カーブであり、振動解析等の結果は人為的なフィッティングに強く依存する。一方、我々は、Non-BO 波動関数から解析関数としてのポテンシャルカーブを直接得る方法を提案した[10]。

図 2 に、 μ_2^+ , H_2^+ , D_2^+ , T_2^+ , $M(20)_2^+$ の Non-BO ポテンシャルカーブ(平衡位置付近)を示した($v=0$ の波動関数を採用)。ここで、 $M(20)$ は、質量が H の 20 倍の仮想粒子である。BO 近似のカーブは離散点で示している。質量が重くなるほど BO 近似に近づき、 $M(20)_2^+$ は BO 近似のカーブとほぼ重なっている。一方、質量の軽い H_2^+ や特に μ_2^+ は、BO 近似のカーブからのずれが大きくなっている。 $R=2.0$ a.u. におけるエネルギーは、BO 近似と比べ H_2^+ では 0.26 mH、 μ_2^+ では 2.27 mH 高かった。また、図 3 は、平衡位置($R=2.0$ a.u.) をエネルギー 0 の基準としたときのポテンシャルカーブである(平衡位置付近を拡大)。カーブの形状も、質量が軽くなるほど BO 近似からのずれが大きくなり、特に μ_2^+ では Non-BO 効果が強く現れている。このように、Non-BO ポテンシャルカーブでは、BO 近似では表現できない同位体による違いも議論できる可能性がある。

現在、より一般的な分子の正確な Non-BO 計算への応用を目指し、方法・計算アルゴリズムの開発を進めている。なお、計算は、分子科学研究所、東工大 TSUBAME グランドチャレンジ、「京」の計算機を用いた。深く感謝いたします。

References: [1] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [2] Y. Hijikata, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **130**, 024102 (2009). [3] H. Nakashima, Y. Hijikata, and H. Nakatsuji, *Astrophys. J.* **770**, 144 (2013). [4] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [6] J. Mitroy, S. Bubin et al., *Rev. Mod. Phys.* **85**, 693 (2013). [7] S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke, and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **477**, 12 (2009). [8] S. Bubin, M. Stanke, and L. Adamowicz, *Phys. Rev. A* **83**, 042520 (2011). [9] S. Bubin, L. Adamowicz, and M. Molski, *J. Chem. Phys.* **123**, 134310 (2005). [10] H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **139**, 074105 (2013).

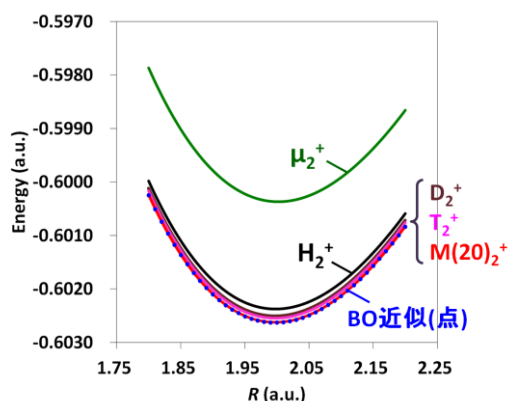


図 2. H_2^+ とその同位体の Non-BO ポテンシャルカーブ

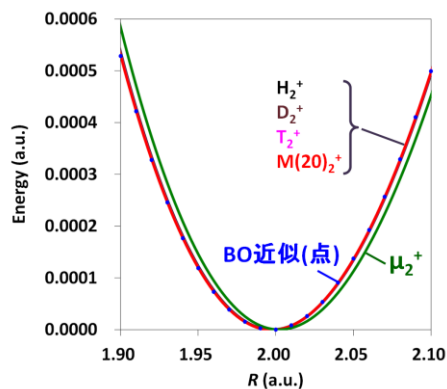


図 3. $R=2.0$ a.u. を基準とした相対ポテンシャルカーブ