

## 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

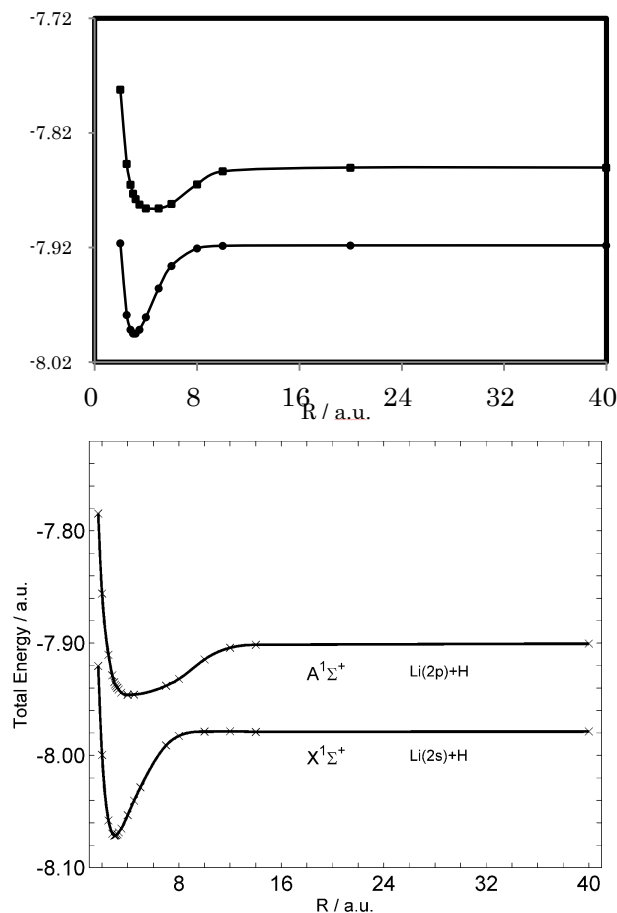


図 1. LiH の基底・励起状態のポテンシャルカーブ。(上) FC-VB 法(本方法), (下)FC-LSE 法による超精密計算 [A. Bande, H. Nakashima, H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 496 (2010) 347]

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

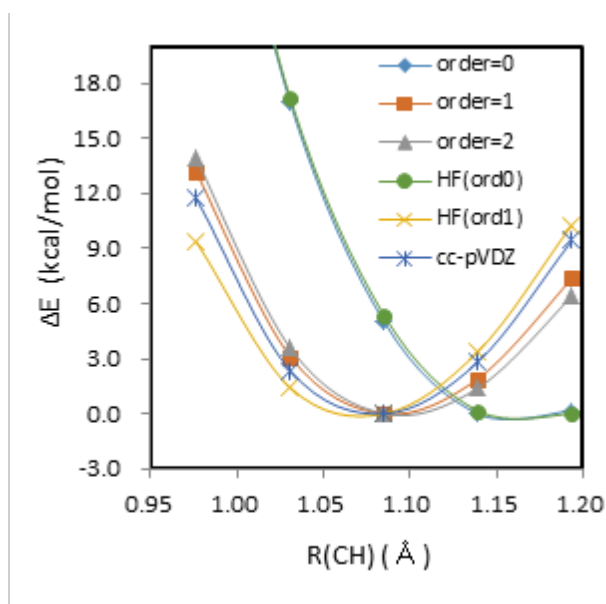


図 2 FC-VB 法及び HF 法によって得られた CH<sub>2</sub> 分子の対称伸縮ポテンシャルカーブ。

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。この方法の詳細な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