

## ヤコビ座標を用いたガウス関数展開法によるクーロン3体系の高精度計算

<sup>1</sup> 理化学研究所・和光, <sup>2</sup> 横浜市大院・生命ナノ  
 小山田隆行<sup>1</sup>, 肥山詠美子<sup>1</sup>, 立川仁典<sup>2</sup>

## Accurate Gaussian expansion method calculations with Jacobian coordinates for three-body Coulombic systems

Takayuki Oyamada<sup>1</sup>, Emiko Hiyama<sup>1</sup>, Masanori Tachikawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> RIKEN, Wako, Saitama 351-0198, Japan

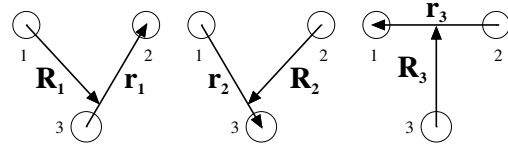
<sup>2</sup> Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Yokohama 236-0027, Japan

**【Abstract】** The ultimate goal of the theoretical quantum chemistry and nuclear physics is to solve the many-body Schrödinger equation[1]. Gaussian expansion method (GEM) [2,3] is one of the most accurate *ab initio* method to attain this purpose. In GEM, all the rearrangement channels of Jacobian coordinate are used to take full account of the correlation between the particles. In this study, we applied GEM for three-body Coulombic systems and evaluated various properties and densities as well as the energy components. Our GEM results are in good agreement with the results obtained by Hylleraas type wavefunction[4]. We also confirmed that our GEM wavefunction practically satisfies the cusp condition, except for very short range of the interparticle distance.

**【序】** 量子化学や原子核物理の理論研究の究極目標は、多体シュレーディンガー方程式を精密に解くことである [1]。主に原子核物理で発展してきた変分的な精密解法の1つにガウス関数展開 (GEM) 法 [2,3] がある。GEM 法では全ての組換ヤコビ座標のセット (Fig.1) を用いて、等比数列レンジとした各座標のガウス関数の積を基底関数として、全波動関数を

$$\Psi_{\text{GEM}} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha_{\text{max}}} \underbrace{A_{\alpha} \Phi_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{R}_1)}_{\text{channel} = 1} + \sum_{\beta=1}^{\beta_{\text{max}}} \underbrace{B_{\beta} \Phi_{\beta}^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{R}_2)}_{\text{channel} = 2} + \sum_{\gamma=1}^{\gamma_{\text{max}}} \underbrace{C_{\gamma} \Phi_{\gamma}^{(3)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{R}_3)}_{\text{channel} = 3}$$

と展開し、全系のハミルトニアンを対角化してエネルギー固有値と固有関数を得る。

$$\begin{aligned} \phi_{nlm}^{(c)}(\mathbf{r}_c) &= N_{nl} r_c^l \exp(-\nu_n^{(c)} r_c^2) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_c) \\ \psi_{NLM}^{(c)}(\mathbf{R}_c) &= \underbrace{N_{NL}}_{\text{normalization coefficient}} R_c^L \underbrace{\exp(-\lambda_N^{(c)} R_c^2)}_{\text{exponent}} \underbrace{Y_{LM}(\hat{\mathbf{R}}_c)}_{\text{spherical harmonics}} \end{aligned}$$


channel = 1      channel = 2      channel = 3

**Fig.1.** Three Jacobian coordinates for 3body systems and the Gaussian basis functions

原子分子等の少数電子系では、古くから Hylleraas 型波動関数等を用いた高精度変分計算が行われてきたが、この方法はクーロン相互作用に特化され、複雑な相互作用を含む原子核・素粒子系への応用は困難である。他方、基底関数として首尾一貫してガウス型関数を用いる GEM 法は、行列要素の評価が容易なため、原子分子から原子核・素粒子系に至る 3~6 体系の束縛・共鳴状態、散乱・反応計算にも応用されてきた。本研究では、この汎用的で高精度な GEM 法をクーロン 3 体系へ適用して、エネルギーや各種の物理量期待値、電荷密度分布などを評価した。また、クーロン多体系の正確な波動関数の満たす条件として、ビリアル定理および、カスプ条件 (電子間、核-電子間) などを検証した。

【方法 (理論)】 He 様原子 (核電荷  $Z$ ) の 3 体系では, 電子と原子核の質量比を  $m/M \rightarrow 0$  とすれば, Fig.1 の 3 つのヤコビ座標は V 座標 ( $c = 1, 2$ ) と T 座標 ( $c = 3$ ) の 2 つとなる. V 座標は核-電子間の相関, T 座標は 2 電子間の相関の記述に重要である. 2 粒子対分布関数  $\rho(r) \equiv \langle \Psi | \delta(r - r_{ij}) | \Psi \rangle$  は 2 粒子間距離  $r_{ij}$  が  $r$  となる確率分布を表す. 本研究では GEM 法で  $\rho(r)$  とその微分  $\rho'(r) \equiv \partial\rho(r)/\partial r$  を求め, 両者の比から電荷密度のカスプ条件

$$\lim_{r \rightarrow 0} \xi_{ij}(r) = \lim_{r \rightarrow 0} -\frac{1}{2} \frac{\rho'(r)}{\rho(r)} \rightarrow -q_i q_j \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} = \begin{cases} Z & \text{for electron-nucleus cusp} \\ -1/2 & \text{for electron-electron cusp} \\ & (\text{antiparallel spin pair}) \end{cases}$$

を検証した. ここで  $q_i$  と  $m_i$  は, それぞれ原子単位における粒子  $i$  の電荷と質量である.

【結果・考察】 表 1 に He 原子基底状態の全エネルギーと, 核-電子間距離  $r_{en}$ , 電子間距離  $r_{ee}$  のモーメント期待値  $\langle r_{ij}^k \rangle$  を, Hylleraas 型変分計算 [4] と本研究の GEM 計算で比較した. 本研究の GEM 計算は, Hylleraas 型変分計算と 8~10 桁の高精度で一致している.

**Table 1.** Comparison of the total energy and the moments  $\langle r_{ij}^k \rangle$  for the ground state of He atom between GEM and Hylleraas type wavefunction, where  $r_{en}$  and  $r_{ee}$  are the distances between nucleus-electron and electron-electron, respectively. (Hartree atomic units)

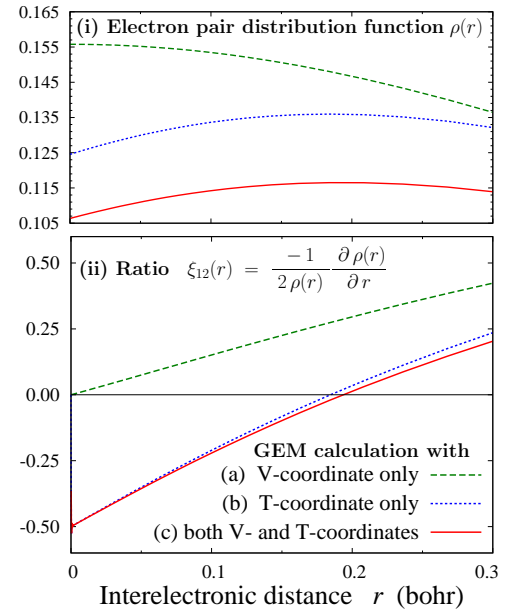
Method	Total energy	$\langle r_{en}^{+1} \rangle$	$\langle r_{en}^{-1} \rangle$	$\langle r_{ee}^{+1} \rangle$	$\langle r_{ee}^{-1} \rangle$
GEM	-2.9037243766	0.92947229460	1.68831680073	1.42207025501	0.94581844979
Hylleraas <sup>[4]</sup>	-2.9037243770	0.92947229487	1.68831680072	1.42207025557	0.94581844880

Fig.2 には, 電子間カスプ条件に関して短電子間距離での (i) 電子対分布関数  $\rho(r)$  と (ii) その微分との比  $\xi_{12}(r)$  を示す. (a) 緑破線は V 座標のみ, (b) 青点線は T 座標のみ, (c) 赤実線は V 座標と T 座標の両者を用いた GEM 計算の結果である.  $r \rightarrow 0$  の極限を見ると, (a) では電子間の相関が考慮されていないため  $\xi_{12}(0) = 0$  となり, 電子間カスプ条件が満たされていない. 他方, (b), (c) では T 座標により電子相関が考慮されているため,  $r$  の小さな所で  $\xi_{12}(r) = -0.5$  へ収束している. 厳密には GEM 法ではガウス型基底関数を用いるので,  $r = 0$  では微分  $\rho'(r)$  はゼロとなり, 極短距離 ( $r < 0.001$  bohr) では  $\xi_{12}(r)$  に異常な振る舞いが見られるが, この点を除けばガウス型関数を用いても実質的に十分な精度で, 電子間カスプ条件を満たすことができる.

分子軌道法では, 全波動関数が電子間距離に顕には依存していないため, 電子間カスプ条件を満たすことが困難であるが, GEM 法では電子間カスプも, 核-電子間カスプも同程度の精度で記述できる. GEM 法はエネルギーのみならず, 電荷密度などの局所的な特性を解析する上でも, 高精度で有望な方法と期待される.

#### 【参考文献】

- [1] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015), and their extensive researches.
- [2] E. Hiyama, Y. Kino, and M. Kamimura, *Prog. Part. Nucl. Phys.* **51**, 223 (2003).
- [3] 肥山詠美子, 木野康志, 上村正康, 日本物理学会誌 **61**, 27, (2006).
- [4] G.W.F.Drake, "Atomic Molecular & Optical Physics Handbook", (A.I.P.Press, 1996), chap.11 p.154.



**Fig.2** (i) Electron pair distribution function  $\rho(r)$  and (ii) ratio  $\xi_{12}(r)$  at the short interelectronic distance ( $r < 0.3$  bohr) in connection with the electron-electron cusp condition. GEM with (a)V-coordinate only, (b)T-coordinate only, (c)both V- and T-coordinates.