

原子・分子のシュレーディンガー解に基づく量子化学の建設： FC 理論とその応用 II

¹量子化学研究協会・研究所

○黒川 悠索¹, 中嶋 浩之¹, 中辻 博¹

Construction of quantum chemistry based on the Schrödinger solution of atom and molecules: FC theory and its application II

○Yusaku I. Kurokawa¹, Hiroyuki Nakashima¹, Hiroshi Nakatsuji¹
¹Quantum Chemistry Research Institute, Kyoto, Japan

【Abstract】 The purpose of this study is to develop the Free Complement (FC) method. The detail of the FC method is mentioned in the Presentation 2F08. In this study, the complement functions (cfs) are generated along with the FC scheme, but only integrable cfs are used. We can perform the variational calculation based on the exact theory. The initial wave function in this study is a valence bond (VB) type wave function which is written by $\phi=(ab+ba)$. We have applied this method to some molecules. It was observed that the dissociation energies of diatomic molecules are underestimated, and that the equilibrium distances are overestimated compared to the experiments. Now we are developing the FC-Variational method to be reliable, fast, and applicable to a larger molecule.

【緒言】 本発表は、講演 2F08 に引き続き、Free Complement (FC) 法[1-3]の応用を目的としている。一般に FC 法において、生成される完員関数には電子間距離 r_{ij} を露わに含む積分困難な関数が含まれる。これらの関数はシュレーディンガー方程式を正確に

Table 1. Complement function (cf) and their weights of CH₂ molecule

Cf weight [a]	cf/ Ψ_0
1.551898	$1 = \Psi_0$
-0.280400	r_{3C}
-0.173476	r_{4H}
0.125680	x_{3C}
0.026794	r_{8C}

[a] Chirgwin-Coulson weight

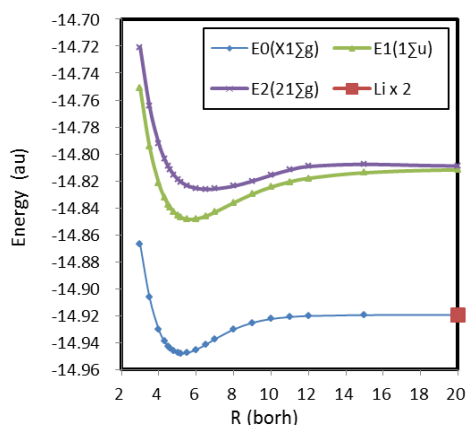


Fig. 1. PEC of Li₂ molecule in the ground and excited states by the FC-VB method

解く上では必要な項であり、積分することなくシュレーディンガー解を求める方法として FC-LSE 法が提案されている [3, 4]。本研究では、生成された完員関数の中で積分できる完員関数のみを用いて変分的に波動関数を求める方法、FC-VB Variational 法の開発を行った。この方法により、結合領域から解離状態まで適用可能で、高速に計算できる変分的な方法の構築を目指している。

【方法と結果】 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。まず本方法を CH₂ 分子に適用した。初期関数は、スピン対称性を満たす VB 型の関数で、 $\psi_0 = A \left[(1s(1)1s'(2))^2 (\sigma_{h1}(3)H_1(4))^2 (\sigma_{h2}(5)H_2(6))^2 (\sigma_3(7))^1 (\pi_z(8))^1 \right]$ とした。ここで (ab)² は (ab+ba) を表す (以下同じ)。得られた cf とその重みを Table 1 に示す。最も重みの大きい cf は初期関数そのものであり、2 番目に大きい cf は σ_h 軌道 (C 原子に中心を置く H 方向を向いた軌道) に r が掛かった項となった。次に、本方法を Li₂ 分子に適用した。初期関数は、 $\phi_1 = \hat{A}(1s_A)^2(1s_B)^2(2s_A 2s_B)^2$, $\phi_2 = \hat{A}(1s_A)^2(1s_B)^2(2p_{x_A} 2p_{x_B})^2$, $\phi_3 = \hat{A}(1s_A)^2(1s_B)^2(2s_A 2p_{x_B})^2$ とこれらのイオン項を含

Table 2. Equilibrium distance and dissociation energy of Li₂

	Ground state			1 st Excited st. (¹ Σ _u)	
	FC-VB	SAC-CI[5]	Exp.[6]	FC-VB	SAC-CI[5]
Req (bohr)	5.290	5.123	5.0511	5.681	5.890
De (kcal/mol)	17.79	23.60	24.33	23.873	26.17

めた。Fig. 1 に示したように、基底・励起状態とも解離極限まで求めることができた。得られた平衡核間距離(Re)と解離エネルギー(De)を Table 2 に示す。これと同様に本方法

法を LiH, CH, NH, 及び FH 分子に適用し、基底・励起状態のポテンシャルカーブを得た(Fig. 2)。Fig. 3 は本方法を N₂ 分子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 $\psi_0 = \hat{A} [1s_A^2 1s_B^2 2s_A^2 2s_B^2 (x_A x_B)^2 (y_A y_B)^2 (z_A z_B)^2]$ として、さらにこれらの項に対するイオン項と適切なスピン関数を含めた。これにより正しい解離状態が得られた。結合解離エネルギーは De = 180.1 kcal/mol となり、実験値(De = 228.4 kcal/mol)に比べ過小評価した。また、平衡核間距離は約 0.07 Å 過大評価した(Table 3)。一般に他の分子についても解離エネルギーは過小評価し、平衡核間距離は過大評価する傾向が見られた。

また、現在のアルゴリズムでは、電子数 N に対し約 N⁴ のオーダーの計算時間がかかっている。今後これらの点を改良し、結合領域から解離状態まで適用可能で、大きな系を高速に計算できる exact な理論を基にした変分的な方法の構築を目指す。

【Acknowledgement】 本研究は、分子科学研究所の計算機を用いて行いました。深く感謝いたします。

【参考文献】 [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] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. **99**, 240402 (2007) [5] H. Nakatsuji, J. Ushio, T. Yonezawa, Can. J. Chem., **63**, 1857 (1985) [6] B. Barakat, R. Bacis, F. Carrot, A. Churassy, P. Crozet, F. Martin, Chem. Phys., **102**, 215 (1986) [7] F. R. Gilmore, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **5**, 369 (1965)

Table 3 Equilibrium distance of diatomic molecules in the ground state (Å)

molecule	FC-VB	Exp.
LiH	1.649	1.595
CH	1.180	1.120
NH	1.083	1.036
FH	0.9178	0.917
N ₂	1.161	1.094

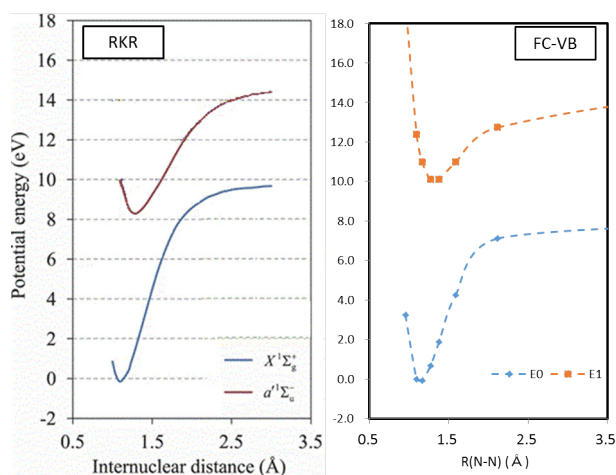
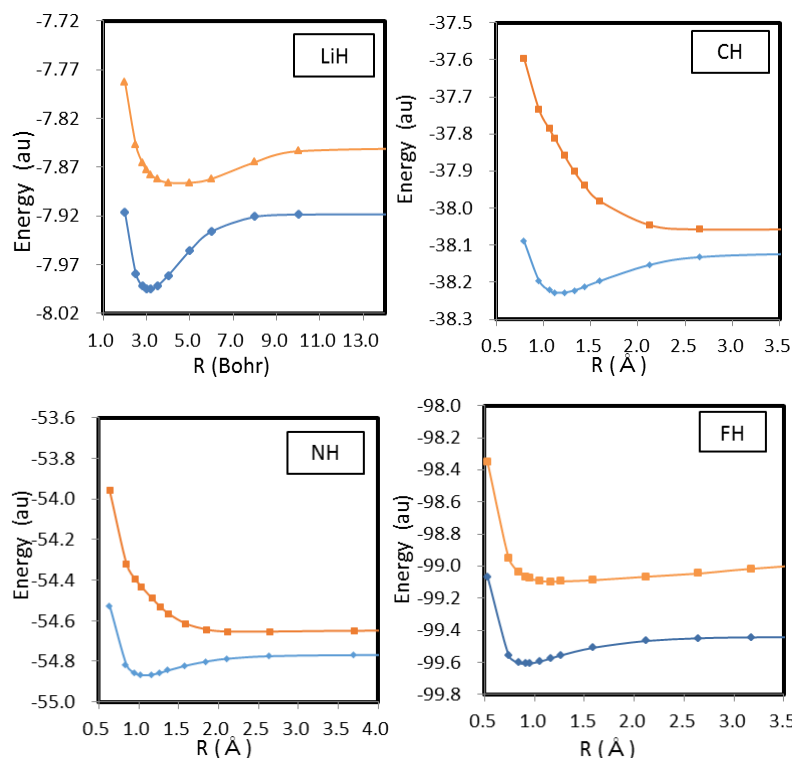
Fig. 3. PEC of N₂ in the ground and excited states by the FC-VB method; Exp.(RKR[7]) and FC-VB

Fig. 2. PEC of LiH, CH, NH, and FH molecules in the ground and excited states by the FC-VB method