

Free Complement法によるCH分子のポテンシャルカーブの計算

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¹Study on the potential energy curve of the CH molecule
by the Free Complement method○Yusaku I. Kurokawa¹, Hiroyuki Nakashima¹, Hiroshi Nakatsuji¹¹Quantum Chemistry Research Institute, Kyoto, Japan

【Abstract】 The purpose of our study is to develop the Free Complement (FC) method, which was proposed as a general method to solve the Schrödinger equation exactly. In this theory, the wave function is expressed as a linear combination of complement functions (cfs), and they are generated from any initial wave function. The initial wave function in this study is constructed based on the Chemistry Formula Theory (CFT) wave function, which was proposed by Nakatsuji recently. We have applied the FC-CFT-variational method to CH molecule. We could obtain accurate potential curves of CH molecule in the ground and excited states including the valence excited states and the Rydberg states. Now we are developing the FC-Variational method to be reliable, fast, and applicable to a larger molecule.

【緒言】 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[1-4]。本理論は、まず任意の初期関数 ψ_0 からFC理論に基づいて完員関数系 $\{\phi_i\}$ を生成する。得られた完員関数の線形結合をとり、FC波動関数 ψ_n を得る。この時、初期関数 ψ_0 は任意に選んでも良いが、本研究では最近中辻によって提案されたChemistry Formula Theory (CFT)を基に波動関数を構築した。線形結合係数とエネルギーEの決定方法としては変分法 (Variational法) [1-3]とサンプリング法(FC-LSE) [3-6]の二つが提案されているが、本研究では変分法を用いた。本方法をFC-CFT-V法と呼ぶ。

【方法と結果】 本研究ではFC-CFT-V法をCH分子に適用した。以前の発表[7]では基底状態及びvalence励起状態を対象としたが、本発表ではRydberg励起状態も対象とした。C原子は基底状態は³P(s^2p^2)状態であり、励起状態は(エネルギーの低い順に)¹D(s^2p^2), ¹S(s^2p^2), ⁵S(sp^3)状態があり、続いてRydberg状態の³P(2p3s), ¹P(2p3s)状態が知られている。CFT理論では、これらC原子の電子状態と水素原子の電子状態を掛け合わせあらゆるカップリングを考慮しCH分子の初期関数とする。すなわち

$$\phi_1 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (2p_z h_s + h_s 2p_z) 2p_y], \quad \phi_2 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (2p_y h_s + h_s 2p_y) 2p_x], \quad \phi_3 = \hat{A} [1s^2 2s^2 2p_x^2 h_s],$$

$$\phi_4 = \hat{A} [1s^2 (2s 2p_x + 2p_x 2s) (2p_y h_s + h_s 2p_y) 2p_z], \quad \phi_5 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (3s h_s + h_s 3s) 2p_x]$$

などが初期関数に含まれる配置である。これにより、ポテンシャルカーブは基底・励起状態とも正しく解離することが保障される。しかしこれでは結合領域の記述が不十分であるため、さらにイオン項も含めた。水素原子の励起状態(2s, 2p)は基底状態に比べエネルギー的に十分高いため本研究では含めていない。

このCFT波動関数を初期関数とし、order=2で得られたポテンシャルカーブをFigに示す。なお本研究では、積分困難な完員関数は除き、積分可能な完員関数のみを用いて変分計算した。以前の結果[7]に比べ、Rydberg状態を初期関数に含めた事により、 $F^2\Pi$ 及び $G^2\Sigma^+$ のカーブが改善され正しく分離した。Tableにvalence状態のポテンシャルカーブから得られた分光定数を示す。実験値と比べ、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基底・励起状態ともに見られた。CFT波動関数を解析すると、 $R=5.0\text{bohr}$ において $F^2\Pi$ 状態のメイン配置は

$$A[1s^2 2s^2 (3sh_s + h_s 3s) 2p_x]$$

であった。このことから、この状態はC原子のRydberg電子(3s)とH原子の1s電子が結合を作りそれによりbindingしていることが明らかとなった。その他の解析結果などは当日発表する。

【参考文献】 [1] H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2949 (2000), [2] H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 030403 (2004). [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 240402 (2007). [4] H. Nakatsuji, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1480 (2012). [5] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *TSUBAME e-Science J.* **11**, 8-12, 24-29 (2014). [6] H. Nakatsuji and H. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **142**, 084117 (2015). [7] 第21回理論化学討論会(岡崎)2L06 黒川, 中嶋, 中辻[8] A. Kalamos, A. Mavridis, and A. Metropoulos, *JCP*, **111**, 9536 (1999)

【謝辞】 本研究成果は、自然科学研究機構計算科学研究センターの利用により得られたものです。深く感謝いたします。

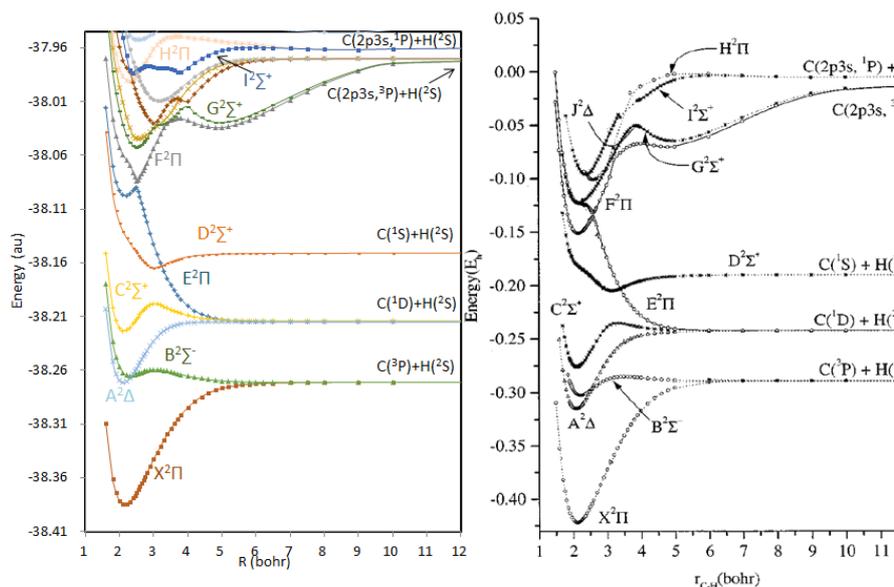


Fig. Potential energy curves of CH molecule in the ground and excited states in the doublet spin state by the FC-variational method (left) and the MR-CISD method [8] (right)

Table Spectroscopic constants of CH molecule by the FC-CFT-V method at order =2.

	Excitation Energy T (eV)	Dissociation Energy D (eV)	Equilibrium Distance R (Å)	Harmonic frequency ω (cm ⁻¹)
$X^2\Pi$ state				
FC-CFT-V	0.0	3.081	1.145	2688.01
(Exptl.)	0.0	3.640	1.120	2860.75
$a^2\Sigma^+$ state				
FC-CFT-V	0.592	2.490	1.1118	2947.4
(Exptl.)	0.742	[2.723] ^a	[1.0977] ^b	
$A^2\Delta$ state				
FC-CFT-V	3.042	1.563	1.1220	2836.30
(Exptl.)	2.870	2.010	1.1031	2914.10
$B^2\Sigma^+$ state				
FC-CFT-V	3.221	-0.140	1.2258	1736.13
(Exptl.)	3.231	0.409	1.1640	2246.42
$C^2\Sigma^+$ state				
FC-CFT-V	4.373	0.246	1.1358	3087.3
(Exptl.)	3.943	0.940	1.1143	2840.2

a: []内は D_0 の値。 b: []内は R_0 の値