

B-spline 関数の 2 原子分子への応用 (中京大教養) 齊藤史郎

【序論】

B-spline 関数は、自由度の大きい区分多項式で数値計算上の線形従属性もかなり小さいという利点があり、原子波動関数の計算に応用されている。2002 年分子構造総合討論会において、我々は原子種、軌道角運動量を問わず同一の B-spline 関数を用いて、核電荷が 54 までの原子とその ± 1 価イオンについて高精度の Hartree-Fock-Roothaan 波動関数を得ることができることを示した。つまり、原子波動関数の計算においては、B-spline 関数は universal basis set となり得ることを示した。

我々は原子波動関数の計算に引き続き、2 原子分子波動関数の計算に B-spline 関数を応用することを試みた。ここでは、2 原子分子の波動関数は回転楕円体座標 (ξ, η, φ) で記述し、 (η, φ) 成分の関数を球面調和関数で展開することによって Schrödinger 方程式の簡単化を行った。これにより、 ξ 成分の関数は 1 次元 B-spline 関数で展開できることになり、積分の計算量を減らすことができ、また、 r_{12}^{-1} の Neumann 展開を有限項で打ち切ることが可能になった。今回は、この方法を用いて H_2^+ 、 HeH^{2+} のいくつかの対称性の異なる軌道に B-spline 関数を用いて universal basis set としての有効性を考察した。

【理論と計算方法】

回転楕円体座標での運動エネルギー演算子 T と核 - 電子ポテンシャル V_{nuc1} は次のようになる。

$$T = -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (1)$$

$$V_{\text{nuc1}} = \frac{2}{R(\xi^2 - \eta^2)} \{ (Z_A + Z_B)\xi - (Z_A - Z_B)\eta \}. \quad (2)$$

ここで、 R は核間距離、 Z_A と Z_B はそれぞれ焦点 A と B 上の核電荷、 $1 \leq \xi < \infty$ 、 $-1 \leq \eta \leq 1$ 、 $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ である。分子軌道 $\psi_m(\xi, \eta, \varphi)$ は球面調和関数

$$Y_l^m(\eta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^2 P_l^{|m|}(\eta) e^{im\varphi} \quad (3)$$

を用いて

$$\psi_m(\xi, \eta, \varphi) = \sum_{il} C_{il}^m X_i(\xi) Y_l^m(\eta, \varphi) \quad (4)$$

と展開する。この関数を使用すると運動エネルギー - 演算子は

$$T = -\frac{2}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{m^2}{\xi^2 - 1} - l(l+1) \right] \quad (5)$$

と簡単になる。式 (1) から式 (5) への変換では

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} + \frac{1}{1 - \eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_l^m(\eta, \varphi) = -l(l+1) Y_l^m(\eta, \varphi) \quad (6)$$

の関係を用了。このように (η, φ) 成分の関数を球面調和関数で展開すると運動エネルギー - 項が簡単になるだけでなく、 (η, φ) での積分は 3j 記号で表すことができるようになる。

$X(\xi)$ 関数は K 次 B-spline 関数 $\{B_{i,K}(\xi)\}_{i=1,\dots,M}$ を用いて

$$X_i(\xi) = (\xi^2 - 1)^\mu B_{i,K}(\xi) \quad (7)$$

と展開する．使用した M 個の K 次 B -spline 関数 $\{B_{i,K}(\xi)\}_{i=1,\dots,M}$ を $1 \leq r \leq \Xi$ 内で構成するために， $M + K$ 個の節点 $\{t_i\}_{i=1,\dots,M+K}$ を次のように生成した．

$$t_i = \begin{cases} 1, & i = 1, \dots, K \\ \cosh\left(\Xi \frac{i-K}{M-K+1}\right), & i = K+1, \dots, M \\ \Xi, & i = M+1, \dots, M+K \end{cases} \quad (8)$$

式 (7) の μ は通常原点での振舞の考察から m 対称性の軌道では $\mu = m/2$ にとるが，今回はそれに加えて，universal basis set としての有効性を調べるために対称性に関わりなく $\mu = 0$ とする計算も実行した．

【計算結果】

H_2^+ の $R = 2.0$ au での各分子軌道のエネルギー - を表 1 に示した． B -spline 関数のパラメ - タは $M = 31$ ， $\Xi = 50$ ， $K = 9$ にとった． $\mu = m/2$ の計算結果は 2 次元 B -spline 関数の結果によく一致しているが， $\mu = 0$ の計算結果では π 軌道で大きなエネルギー - 差を生じている．これは $(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}$ の B -spline 関数による記述が貧弱であることを示している．また， π 軌道以外では $\mu = m/2$ と $\mu = 0$ の計算はよく一致している．

当日は他の計算結果，多電子系への応用についても議論する予定である．

表 1. $R = 2.0\text{au}$ における H_2^+ の軌道エネルギー - (au)

分子軌道	今回の計算 ^a		Ref.[2]	Ref.[3]
	$\mu = m/2$	$\mu = 0$	2 次元 B -spline 関数	有限差分法
$1s\sigma_g$	-0.602 634 214 495		-0.602 634 214 494 95	-0.602 634 214 497
$2p\sigma_u$	-0.167 534 392 202		-0.167 534 392 202 38	-0.167 534 392 205
$2p\pi_u$	0.071 228 180 108	0.071 282 298 247	0.071 228 180 104 14	0.071 228 180 106
$3d\pi_g$	0.273 300 373 359	0.273 300 842 084	0.273 300 373 356 34	0.273 300 373 37
$3d\delta_g$	0.287 267 318 209	0.287 267 318 191	0.287 267 318 189 24	0.287 267 318 24
$4f\delta_u$	0.375 037 457 080	0.375 037 457 065	0.375 037 457 063 22	
$4f\phi_u$	0.376 874 499 299	0.376 874 499 205	0.376 874 499 203 25	0.376 874 494

^a1 次元 B -spline 関数

【参考文献】

- [1] 菅野, 吉村, 高山著 『C によるスプライン関数』 (東京電機大学出版局)
- [2] C-C. Chang, H-p. Chang, and C-S. Hsue, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 486 (1994).
- [3] L. Laaksonen, P. Pyykkö, and D. Sundholm, *Intern. J. Quantum Chem.* **23**, 309 (1983).