

1C01 シュレーディンガー方程式を解く:原子・分子系の解析的波動関数

(京大院工・京大福井セ) 中辻 博

[序] シュレーディンガー方程式 (SE)

$$Hy = Ey, \quad H = -\sum \Delta_i / 2 - \sum_{iA} 1/r_{Ai} + \sum_{i>j} 1/r_{ij} \quad (1)$$

を解析的に解くことは、一般に大変難しく不可能であるとすら考えられてきた。しかし我々の正確な波動関数の構造論に基づく研究によって、最近これを可能にすることが出来た[1]。2000年から提出してきた正確な波動関数の構造論によれば ICI (Iterative Configuration (or Complements) Interaction) 法や SECC (Simplest Extreme Coupled Cluster) 法によって正確な波動関数を求めることができる。さらに原子・分子系の波動関数を解析的に求める場合には、Hamiltonian のなかのクーロン相互作用に根ざす singularity の問題がある。表 1 に水素原子を例にとり、singularity の問題を示した。 H^n ($n \geq 3$) の時、近似関数では積分が発散する。これを克服するために、以前、inverse Schrödinger 方程式 (ISE) を導入した。これは確かにひとつの方法であるが、問題は inverse Hamiltonian をいかに閉じたコンパクトな形で書くかということであった。勿論、展開形でもかなり有効ではあったが、今回、これを解決する一般的な方法として、Scaled Schrödinger 方程式 (SSE) を導入する事を考えた。

[Scaled Schrödinger 方程式と ICI 法] 次の scaled Schrödinger 方程式(SSE)は、SE と等価である。

$$g(H - E)y = 0 \quad (2)$$

ここに scaling function g は正の関数で、singular な点でのみゼロになりうる電子座標の関数である。singular な点でも、

$$\lim_{r \rightarrow 0} gV \neq 0 \quad (3)$$

となるように選ぶので、ハミルトニアンを消すことはない。このような g として、 $g = 1/(-v_{ne} + v_{ee})$ 等がある。この方程式に対応して、変分法、H-二乗方程式

$$\langle dy | g(H - E) | y \rangle = 0, \quad \langle y | (H - E) g \cdot g(H - E) | y \rangle = 0 \quad (4)$$

も存在し、したがって対応する SICI 法

$$y_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)] y_n \quad (5)$$

は、一個の変数で exact な解を与える。一般の ICI 法は、以前と同様、まず Hamiltonian を N_D 個に分割し、 $H = \sum_{I=1}^{N_D} H_I$ 、ICIND 波動関数を

$$y_{n+1} = [1 + \sum_I^{N_D} C_{I,n} g(H_I - E_{I,n})] y_n \quad (6)$$

で定義する。すると、その永年方程式は

$$\langle y_n | g(H - E_{n+1}) | y_n \rangle C_{0,n} + \sum_I \langle y_n | g(H - E_{n+1}) \cdot g(H_I - E_{I,n}) | y_n \rangle C_{I,n} = 0 \quad (7)$$

$$\langle y_n | (H_J - E_{J,n}) g \cdot g(H - E_{n+1}) | y_n \rangle C_{0,n} + \sum_I \langle y_n | (H_J - E_{J,n}) g \cdot g(H - E_{n+1}) g(H_I - E_{I,n}) | y_n \rangle C_{I,n} = 0 \quad (8)$$

で与えられる。ここで重要な事は、この SSE に基礎を置く ICI 法の場合には、上の g 関数をとれば表 1 から分かるように singularity の問題が生じない事である。したがって、原子・分子系に対しても正確な波動関数を計算する道が開かれた。

[Free ICI 法] 上の SICI 法より収束の速い方法は、(5) 式に含まれる独立関数を $\{f_i\}^{(n)}$ として、そのすべてに自由な変数を与えるものである。つまり、

$$y_{n+1} = \sum_i c_i f_i \quad (9)$$

$g \geq 0$ であるから、普通の変分法を応用して得られる ICI 解は、SE をみたく exact な解である。さ

らに、この Free ICI 法では、iteration の前回の解 (係数) をまったく使わないので、精度が落ちることもない。これによって、Schrödinger 方程式の解析的な解を求めるひとつの一般的な方法が確立された。

[応用] まず水素原子、ヘリウムに直ちに応用して、その有用性を確かめた。表 2 にヘリウムの結果をしめした。用いた座標は $s = r_1 + r_2$, $t = -r_1 + r_2$, $u = r_{12}$ であり、初期関数は $y_0 = \exp(-as)$ である。g 関数としては $g = u(s^2 - t^2)/s$ を用いた。ごく簡単なプログラムで、ヘリウムに対して 291 項の関数で $-2.903\ 724\ 373$ au が得られた。表に示した best value と小数点以下 9 桁目の数字が違うだけである。しかも、その波動関数は、今までのものとは違うもので、そのため収束が速い事が確認された。もっと素晴らしい結果は、中嶋浩之君のポスターに、他の原子に対する応用とともに出されているので、聞いて欲しい。

また同様の計算を水素分子についても行った。これについても、g 関数と初期関数を適切に選ぶことによって、Kolos-Wolniewicz や Cenek-Kutzelnigg の丹念に作った波動関数の結果を凌駕する世界で最も安定な解析的な変分波動関数を導くことに成功している。ICI 法は exact であることが保障される波動関数を理論的に自動的に作るのであるから、ある意味当たり前かもしれないが、g 関数と初期関数の選択、積分計算その他に、やはり並々ならぬ才能が要求される。この結果は黒川君がポスター発表をしているので、聞いて欲しい。

現在、この理論のより一般的な応用を可能にする方法の開拓、時間依存系への展開、などが進展している。

[1] J. Chem. Phys. 113, 2949 (2000); J. Chem. Phys. 115, 2000 (2001); J. Chem. Phys. 115, 2465 (2001); J. Chem. Phys. 116, 1811 (2002); J. Chem. Phys. 117, 9 (2002); Phys. Rev. A 65, 052122 (2002); Phys. Rev. Lett. in press (2004).

TABLE I: Integrals of the higher powers of the Hamiltonian and the scaled Hamiltonian of the hydrogen atom over the Slater-type and Gaussian-type orbitals.

Operator Q in $\langle y Qy\rangle/\langle y y\rangle$	Slater-type		Gaussian-type
	Exact (a=1.0)	Approximate (a=0.8)	a=0.3
H	-0.5	-0.48	-0.4240387
H^2	0.25	0.4608	0.4886535
H^3	-0.125	-	-
uHu	-	-	-
$Hg \cdot (gH)^2$	-0.5625	-0.624	-0.1402396
$HgHgH$	-0.25	-0.2624	-0.0711785
HgH^2	-0.1875	-0.24576	-0.5396678
HgH^3	0.09375		

$${}^a H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \quad {}^b \mathbf{u} = -\frac{1}{r} \quad {}^c g = r$$

TABLE II: Free ICI calculation based on the sSE for the helium atom with y_0 and g given in the text.

Iteration, n	M_n ^a	Ritz energy	Optimal α
0	1	-2.847 656 250	1.6875
1	6	-2.901 577 012	1.6728
2	26	-2.903 708 675	1.8803
3	74	-2.903 723 901	2.0330
4	159	-2.903 724 347	2.1998
5	291	-2.903 724 373	2.3307
6	481	-2.903 724 376	2.4862
Best value		-2.903 724 377	

^a Number of independent functions.