

3P129 二核二電子分子のシュレーディンガー方程式の Free ICI 法による解

(京大院工) ○黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博

【序】

シュレーディンガー方程式 (SE) を正確に解くことは半世紀以上前から化学者と物理学者の大きな目標であるが、その一般解は、水素原子、 H_2^+ イオンなど非常に小さな1電子系でしか分かっていなかった。又、これら以外の系において、SEを有限時間内で解くためには、複雑すぎる方法 (Full CI 法) しか提案されていなかった。しかし2003年、中辻教授によって考案されたスケールド SE (s SE) 及び Free ICI 法¹により、あらゆる系で SE を正確に解く手段が確立された。本研究の目的は Free ICI 法を用いて s SE を正確に解析的に解くことであり、その第一歩として H_2 分子及び HeH+イオンについてその解析解を求めた。

【理論】

sSE は $g(H-E)\psi=0$ と表され、SE と等価な基礎方程式である。ここで g 因子は potential の発散点を除いて常に正の値をとり、ハミルトニアン H 中のポテンシャル部分の発散をなくすようにとると良い。 H_2 分子の電子ハミルトニアンは次式で表される。

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{2}{R} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_1^2 - \mu_1^2} + \frac{\lambda_2}{\lambda_2^2 - \mu_2^2} + \frac{1}{\rho} \right)$$

そこで本研究では (1) $g = \frac{\lambda_1^2 - \mu_1^2}{\lambda_1} \frac{\lambda_2^2 - \mu_2^2}{\lambda_2} \rho$ (2) $g = 1 + \frac{\lambda_1^2 - \mu_1^2}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2^2 - \mu_2^2}{\lambda_2} + \rho$ とした。ここで λ_i ,

μ_i , ρ ($i=1, 2$) は回転楕円座標であり、1, 2 は電子の番号、 R は核間距離を表す。

FICI 法は繰り返し法によって正確な波動関数を得る方法である。 $\Psi_{n+1} = [1 + Cg(H-E)]\Psi_n$ を展開して N 個の線形独立な基底関数が現れたとして、その関数系を $\{\phi_i | i=1 \dots N\}$ とする。この時、 $\Psi_{n+1} = \sum_i^N C_i \phi_i$ で Ψ_{n+1} を定義し、 Ψ_n が収束するまで繰り返す。すると Ψ_n は正確な波動関数となる。初期関数 Ψ_0 は任意な関数で構わない。係数 C_i は全エネルギーが最小となるよう変分的に決定する。さきほどの (2) の g 因子を用いた場合、 Ψ_{n+1} には核部分において発散する関数が生成されるが、これは波動関数としての性質を満たさないため取り除く必要がある。

【結果】

右表は g 因子として

| 繰り返し(basis) | 0 (7) | 1 (107) | 2 (1585) |
|-------------|------------------|------------------|------------------|
| 全エネルギー | -1.123 996 474 3 | -1.174 060 745 9 | -1.174 475 930 9 |

$$(1) g = \frac{\lambda_1^2 - \mu_1^2}{\lambda_1} \frac{\lambda_2^2 - \mu_2^2}{\lambda_2} \rho$$

を用い、初期関数として $\Psi_0 = \exp[-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)] (\rho^0 + \rho^1 + \rho^2 + \rho^3 + \rho^4 + \rho^5 + \rho^6)$ を用いたときの水素分子の全エネルギーである。

g 因子として(2) $g = 1 + \frac{\lambda_1^2 - \mu_1^2}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2^2 - \mu_2^2}{\lambda_2} + \rho$ を用い、

初期関数として $\Psi_0 = \exp[-1.1(\lambda_1 + \lambda_2)] (\rho^0 + \rho^1 + \rho^2 + \rho^3 + \rho^4 + \rho^5 + \rho^6)$ を用いると繰り返し 3 回で 1315 個の基底関数が得られ、 $E = -1.1744759313a.u.$ と求まり、右表のとうりこれまで Wolniewicz (1995) や Cencek-Kutzelnigg (1996) により求められていた値を更新することができた。この結果は、変分的に得られた波動関数の中で最も優れたものである。

| Ref. | 全エネルギー |
|------------------------------|--------------------|
| James and Coolidge (1933) | -1.173 559 |
| Wolniewicz (1995) | -1.174 475 930 7 |
| Cencek and Kutzelnigg (1996) | -1.174 475 931 211 |
| 本研究 | -1.174 475 931 321 |

Free ICI によって自動的に生成された波動関数は、

$$\Psi = \sum_{mnjkp} C_{mnjkp} (1 + \hat{P}_{12}) \exp\left[-\frac{\alpha}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)\right] \lambda_1^m \lambda_2^n \mu_1^j \mu_2^k \rho^p \quad (m,n,j,k,p: \text{整数}, j,k,p \geq 0) \text{ という}$$

形をしており、 λ の指数 m, n が負の値をとる関数が含まれていた。これは、これまでになく新たな関数形であり、波動関数に重要な寄与をしていることがわかった。

正確な波動関数が満たすべき必要条件として、カスプ条件²

$$\lambda_1 \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} - \mu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_1} \Big|_{\substack{\lambda_1=1 \\ \mu_1=-1}} = -R \lambda_1 \Phi \Big|_{\substack{\lambda_1=1 \\ \mu_1=-1}} \quad (\text{核-電子}); \quad \lim_{r_{12} \rightarrow 0} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} = \frac{1}{2} \Phi(r_{12} = 0) \quad (\text{電子-電子})$$

があるが、これらの波動関数はカスプ条件も高精度で満足していることが示された。また、 $\langle V \rangle / 2 \langle E \rangle = 0.999\ 994\ 468$ と求まり、ビリアル定理も高精度で満足していることがわかる。

HeH+イオンについても H_2 分子と同様に計算した。すると関数の形は H_2 分子と同様のものが Free ICI によって得られたが、本研究では改良を加え、 μ を $\mu - 1/2$ と置き換えて計算した。これまでに求められてきた変分エネルギーは Alexander 他 (1990) の $E = -2.978\ 679\ 2$ である。

| 繰り返し(basis) | 0(3) | 1(49) | 3(852) |
|-------------|------------------|------------------|------------------|
| 全エネルギー | -2.324 876 600 9 | -2.964 881 965 3 | -2.978 706 824 9 |

g 因子として $g = \frac{\lambda_1^2 - \mu_1^2}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2^2 - \mu_2^2}{\lambda_2} + \rho$ 、初期関数として $\Psi_0 = \exp[-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)] (\rho^0 + \rho^1 + \rho^2)$ を

用いた時の結果を上を示す。HeH+イオンについてもこれまで求められてきたエネルギーを更新しており、変分的に得られた波動関数の中で、世界で最も優れたものである。

【結言】

Free ICI 法を用いて H_2 分子及び HeH+イオンについて変分的に世界で最も優れた波動関数を計算することが出来た。また、得られた波動関数もこれまでになく、新たな形であることがわかった。

(参考文献) 1. H. Nakatsuji J. Chem. Phys. **113**, 2949, H. Nakatsuji, E. R. Davidson H. Nakatsuji J. Chem. Phys. **115**, 2000, H. Nakatsuji J. Chem. Phys. **116**, 1811, H. Nakatsuji, M. Ehara J. Chem. Phys. **117**, 9, H. Nakatsuji P.R.L. in press, 2. Kołos, Roothaan Rev. Mod. Phys., **32**, 205