

3P131 少数電子原子のシュレディンガー方程式を解く：Free ICI法による解法

(京大院工) 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博

【序】 本研究では中辻により提案されたICI法及び、Scaled シュレディンガー方程式(sSE)とFree ICI法を少数電子の原子系に適用しこれらの系の正確な波動関数を求めた。まず、ICI法をHe原子に適用し、20桁を超える非常に高精度まで正しくエネルギーと波動関数が求められることを確かめた。次に、スピン関数の分離ができない3電子以上の系(Li, Be, B)に適用し、これらの系でも正確に波動関数を求められることを確かめた。

【理論】 Scaled シュレディンガー方程式はシュレディンガー方程式にg関数と呼ばれる関数をかけたもので、g関数がある条件を満たしているときシュレディンガー方程式と同値な方程式となる。Free ICI法はICI法のn回目の波動関数を互いに線形独立な関数に分け、それぞれに独立な変分パラメータをつけることでICI法の収束を早くする方法である。

$$\text{sSE: } (H - E)|\Psi\rangle = 0 \quad g(H - E)|\Psi\rangle = 0 \quad (g > 0 \text{ 又は } g \rightarrow 0 \text{ のとき } \lim_{g \rightarrow 0} gH \neq 0)$$

$$\text{ICI法: } |\Psi_n\rangle = (1 + Cg(H - E_{n-1}))|\Psi_{n-1}\rangle$$

$$\text{Free ICI 法: } |\Psi_n\rangle = \sum_{l=1}^{n_{\text{dim}}} C_l |\mathbf{f}_l\rangle, \quad (1 + Cg(H - E_{n-1}))|\Psi_{n-1}\rangle = |\mathbf{f}_1\rangle + |\mathbf{f}_2\rangle + \dots + |\mathbf{f}_{n_{\text{dim}}}\rangle$$

【結果】 まずHe原子の結果を示す。今回用いたg関数および初期関数は以下のようなものである。

$$g = 1 - \frac{1}{V_N} + \frac{1}{V_e}, \quad \mathbf{y}_0 = (1 + s^{1/2} + u^{1/2}) \exp(-as)$$

ここで、 V_N, V_e はそれぞれ核-電子の引力ポテンシャルおよび電子-電子の反発ポテンシャルである。このg関数と初期関数で計算した結果をTable 1に示す。初期関数に非整数の項を導入したことでThakkar, Koga(Ref.1)が提案している波動関数がICI法により自動的に生成された。また、これ以外の初期関数やg関数での計算も行った。いずれも解は収束に向かうが収束の早さや生成される関数系が異なる。特に、cusp条件から導き出された関数を用いた場合も調べ、結果は当日発表したいと思う。

Table 1 - Helium

Iteration	Dimension	Energy
0	3	-2.890 468 719 627 22
1	18	-2.903 711 336 015 06
2	74	-2.903 724 340 354 77
.....		
10	2746	-2.903 724 377 034 119 598 307
Ref:2	10257	-2.903 724 377 034 119 598 311

現在まで発表されているHe原子の変分エネルギーの記録と比較すると、ICI法で現在までに得られた最良の解はSchwartz, Korobov(Ref.2, Ref.3)に次いで世界3位である。

次に、3電子以上の原子系の結果を示す。3電子系以上では空間部分とスピン部分も陽に考慮する必要がある。従って、波動関数は以下のような形になる。

$$\Psi = A(\Phi(\mathbf{r})c(\mathbf{s})) \quad \text{ここで、}\Phi(\mathbf{r})\text{は空間関数、}c(\mathbf{s})\text{はスピン関数。}$$

今回、Li, Be, B(2S excited state)の計算をした。g関数と初期関数は以下に示したものをを用いた。

$$g = 1 - \sum_i r_i + \sum_i \sum_{i>j} r_{ij}$$

$$\text{Li: } \mathbf{y}_0 = (1 - r_3) \exp(-\mathbf{a}r_1) \exp(-\mathbf{b}r_2) \exp(-\mathbf{g}r_3)$$

$$\text{Be: } \mathbf{y}_0 = (1 - r_3) \exp(-\mathbf{a}r_1) \exp(-\mathbf{b}r_2) \exp(-\mathbf{g}r_3) \exp(-\mathbf{d}r_4)$$

$$\text{B: } \mathbf{y}_0 = (1 - r_3 - r_5 + r_3r_5) \exp(-\mathbf{a}r_1) \exp(-\mathbf{b}r_2) \exp(-\mathbf{g}r_3) \exp(-\mathbf{d}r_4) \exp(-\mathbf{e}r_5)$$

ここで、初期関数は空間部分の関数のみ示してある。Li, Be, Bの計算結果をそれぞれTable 2, Table 3, Table 4に示した。Liの計算では初期関数の非線形パラメータを $=$ としたため収束があまり早くなかったが、解は正確な解に近づき化学精度は十分に超えた結果が得られた。上記のようなg関数と初期関数を用いた場合の関数系はDrake, Yan(Ref.4)の関数系とほぼ同じものが生成される。これ以外にもHeのときのようにrの非整数のべき乗を含む初期関数も試したが収束の早さはほとんど変わらなかった。また、多電子系では一般に2つ以上の縮退したスピン固有関数が存在するケースが多いが、今回示した計算結果は1つのスピン固有関数しか用いていないものである。Liで2つ目のスピン固有関数の影響も調べたが、エネルギーの収束性に対してはあまり重要ではなかった。Be, Bの計算は現段階で不十分であるが、当日はさらに進展した結果を発表したい。

Table 2 - Lithium

Iteration	Dimension	Energy
0	2	-7.419 183 57
1	9	-7.466 192 35
2	31	-7.477 602 68
.....		
7	2766	-7.478 060 280
Ref:4	1589	-7.478 060 321

Table 3 - Beryllium

Iteration	Dimension	Energy
0	2	-14.525 904 4
1	13	-14.626 873 1
Ref:5	5306	-14.667 354 7

Table 4 - Boron

Iteration	Dimension	Energy
0	2	-24.149 528 3
1	38	-24.418 007 1
Ref:6	-	-24.421 174

【結論】 ICI法を少数電子の原子系に適用した。Heの計算では20桁に及ぶ非常に高精度まで正確な計算が可能であることを確かめた。Liの計算では化学精度を十分に超え、少数以下6桁以上の精度が得られている。4電子以上の多電子系でも十分に計算可能であることも確かめられた。

【文献】 [1] A.J.Thakkar, T.Koga, *Theor. Chem. Acc.*, 2003, 109, 36. [2] C.Schwartz, *preprint*, 2002. [3] V.I.Korobov, *Phys. Rev. A*, 2000, 61, 064503. [4] Z.C.Yan, G.W.F.Drake, *Phys. Rev. A*, 1995, 52, 3711. [5] G.Büsse, H.Kleindienst, A.Lüchow, *Int. J. Quant. Chem.*, 1998, 66, 241. [6] J.Carlsson, P.Jönsson, L.Sturesson, C.F.Fischer, *Phys. Rev. A*, 1994, 49, 3246.