

2P067

Free ICI法によるシュレディンガー方程式の正確な解: 二核二電子・二核三電子系
(京大院工) ○黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博

【緒言】

シュレディンガー方程式(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、その正確な解を得ることは特殊な系を省き困難であった。しかし近年、中辻によって scaled SE と Free ICI 法が考案され¹、シュレディンガー方程式を一般的に解く方法が得られた。我々はこの Free ICI 法を水素分子、ヘリウム水素イオンなどに適応し、この方法が有用であることを示してきた²。こうして得られた Free ICI 波動関数は電子-電子カusp条件及び、核-電子カusp条件を満足することがわかった³。また、この波動関数の中には、これまでにはない新しい形の関数が含まれていることが分かり、その重要性が明らかになったので報告する。

【スケールドシュレディンガー方程式及び Free ICI 法】

スケールドシュレディンガー方程式は $g(H-E)\psi=0$ と表され、SE と等価な基礎方程式である。ここで g 関数はポテンシャル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。二核二電子分子の電子ハミルトニアンは次式で表される。

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

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、 Za, Zb は核電荷を表す。本研究では $g = 1 + \frac{\lambda_1^2 - \mu_1^2}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2^2 - \mu_2^2}{\lambda_2} + \rho$ とした。

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。

【結果と考察】

表 1 に水素分子について、初期関数を $\Psi_0 = \exp[-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)] (\rho^0 + \rho^1 + \rho^2 + \rho^3 + \rho^4 + \rho^5)$ 、 $\alpha=1.1$ 、核間距離 $R=1.4011$ としたときに得られた全エネルギーを示した。繰り返し 4 回で得られたエネルギー、 $E=-1.174\ 475\ 931\ 397\ 736\text{au}$ は、Cencek らの値 ${}^4E=-1.174\ 475\ 931\ 39\text{ au}$ よりも優れた値となった。次にこの波動関数について電子-電子カusp条件が成立するかを調べた。

電子-電子カusp条件は、 $F_e(\lambda_i, \mu_i) = \left[\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right]_{r_{12}=0} = \frac{1}{2}$ と書け、正確な波動関数では左辺

F_e の値は $1/2$ となる。この F_e の値をプロットしたのが図 1 である。繰り返しが増えるに従って F_e の値は $1/2$ に近づいていくことがわかる。

表 1. Free ICI 法で得られた基底状態における水素分子のエネルギー

N^a	Mn^b	Total Energy (au)
0	6	-1.143 084 849 985 530
1	41	-1.173 497 602 544 993
2	346	-1.174 475 872 960 003
3	1276	-1.174 475 931 318 436
4	3246	-1.174 475 931 397 736

a:繰り返しの回数 b:生成された基底関数の個数

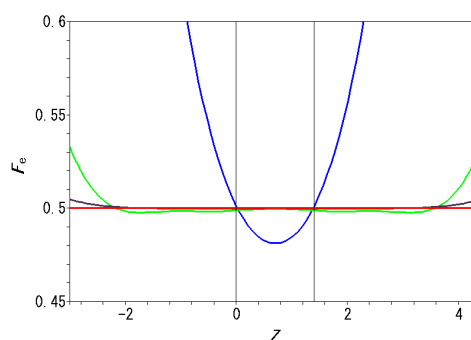


図 1.融合した二つの電子を分子軸から 1au の距離を移動させた時の F_e の値 青: $N=1$, 緑: $N=2$, 紫: $N=3$, 赤: $N=4$

$$\text{得られた波動関数は } \Psi = \sum_{m,n,j,k,l}^{3246 \text{ terms}} C_{m,n,j,k,l} (1 + \hat{P}_{12}) \exp[-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)] \lambda_1^m \lambda_2^n \mu_1^j \mu_2^k \rho^l$$

(m,n,j,k,l :整数, $j,k,l \geq 0$) 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。5 項の関数で作られる最良の波動関数のうち、(A) $0 \leq m,n \leq 1$ の範囲内で作った場合と (B) $-1 \leq m,n \leq 1, |m-n| \leq 1$ の範囲内で作った場合の比較をしたものが表 2 である。

表 2 5 項の関数で作られる最良の波動関数($0 \leq j,k \leq 2, 0 \leq l \leq 1, \alpha = 0.95, R = 1.4$)

(A)と(B)において生成された関数は No1 から No4 までは同じものとなったが、No5 の関数としては λ の負乗の項を含んだ(B)の方が良い結果を得た。このことより λ の負乗の関数が重要であることが解る。	(A)			(B)		
	No	[m, n, j, k, l]	係数	No	[m, n, j, k, l]	係数
	1	[0, 0, 0, 0, 0]	1.000 000	1	[0, 0, 0, 0, 0]	1.000 000
	2	[0, 0, 0, 0, 1]	0.802 238	2	[0, 0, 0, 0, 1]	0.718 125
	3	[0, 0, 0, 2, 0]	0.282 363	3	[0, 0, 0, 2, 0]	0.198 062
	4	[0, 0, 1, 1, 0]	-0.067 135	4	[0, 0, 1, 1, 0]	-0.055 208
	5	[1, 1, 0, 0, 0]	-0.087 098	5	[0, -1, 0, 2, 1]	0.081 477
Energy	E=-1.171 998 a.u.			E=-1.172 276 a.u.		

【その他の系】

HeH⁺イオンについても Free ICI 法を適応し、これまで求められてきたものよりも良い波動関数を得ることができた。また、3 電子系である He₂⁺イオンに対して Free ICI 法を適応したときに現れる、 r_{12}, r_{13}, r_{23} を露に含んだスレーター関数の積分が可能であることを示すことができたのでこれらについても当日発表する予定である。

(参考文献) 1). H. Nakatsuji J. Chem. Phys. **113**, 2949, H. Nakatsuji, E. R. Davidson H. Nakatsuji J. Chem. Phys. **115**, 2000, 2). H. Nakatsuji, PRL **93**, 030403, 3). Y. Kurokawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, PRA submitted, 4). Cencek Rychlewski, unpublished data cited in J. Rychlewski and J. Komasa in “Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics – Theory and Applications”, Ed By J. Rychlewski, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 2003, pp. 91 - 147